



**João Paulo
Marques Raposo**

**Modelação e refinamento de um equipamento
Sievert**



**João Paulo
Marques Raposo**

**Modelação e refinamento de um equipamento
Sievert**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica de Doutor Duncan Paul Fagg, Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e de Doutor José António Pérez de la Torre, Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

O júri / The jury

Presidente / President

Professor Doutor Jorge Augusto Fernandes Ferreira

Professor Auxiliar no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Vogais / Examiners Committee

Professor Doutor Jorge Ribeiro Frade

Professor Catedrático no Departamento de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro (Arguente)

Doutor Duncan Paul Fagg

Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) (orientador)

Doutor José António Pérez de la Torre

Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) (co-orientador)

Agradecimentos / Acknowledgements

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que fizeram e fazem parte da minha vida e que contribuíram para me transformar na pessoa que hoje sou.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Doutor Duncan Paul Fagg, e ao meu co-orientador, Doutor José António Pérez de la Torre, pela disponibilidade e todo o acompanhamento que me facultaram no decorrer de todo este projecto.

Aos meus pais, Eduardo Raposo e Adelina Raposo, deixo a minha enorme gratidão por me proporcionarem a educação que tenho, por toda a atenção e carinho com que sempre acompanharam a minha vida e por me deixarem prosseguir os meus sonhos. Também ao meu irmão, Ricardo Raposo, agradeço a boa vontade com que sempre me ajudou.

À Joana, deixo o agradecimento pelo apoio e paciência que me proporcionou em todos os momentos nesta fase da minha vida.

Aos amigos agradeço por me terem ajudado a ultrapassar todas as longas horas empregues neste projecto.

Palavras-chave

Energias Renováveis, Hidrogénio, Armazenamento, Hidreto Metálico, Sievert, Simulação Térmica, Cinética, Absorção, Desabsorção.

Resumo

Um método de armazenamento de hidrogénio seguro e eficiente é um dos elos cruciais em falta para a proliferação do hidrogénio como vector energético. Neste tema surge como área promissora a investigação de materiais que absorvem hidrogénio. O estudo deste grupo de materiais requer a medição de um intervalo alargado de temperaturas, e medição de pressão até 100 *atms*. O método mais comum desta medição é o método volumétrico de *Sievert*. Infelizmente, quanto mais distantes se encontram a pressão e temperatura das condições ambiente maior poderá ser o erro na medição.

A técnica Sievert baseia-se numa metodologia volumétrica, utilizando as cinéticas de absorção e desabsorção para determinar a quantidade de hidrogénio armazenado, para a pressão e temperatura em causa.

Este trabalho tem como objectivo a avaliação de fontes de erro inerente à técnica Sievert, especialmente em condições de medição distantes das condições ambiente, e oferecer soluções para esses mesmos erros ao nível da engenharia.

A principal fonte de erro a analisar prende-se com a influência de variações de temperatura no equipamento do tipo Sievert. São apresentadas soluções para as fontes de erro encontradas, sendo estas implementadas e averiguada a sua validade. Para o caso da variação de temperatura no equipamento, é necessário a sua monitorização.

O equipamento foi testado para uma temperatura de 60 °C (superior à temperatura ambiente), para uma gama de pressões de 1 *bar* a 45 *bar*.

Keywords

Renewable Energy, Hydrogen, Hydrogen Storage, Metal Hydrides, Sievert, Thermal Simulation, Absorption kinetics, Desorption kinetics.

Abstract

Safe and efficient hydrogen storage is one of the crucial links for the successful implementation of hydrogen as an energy carrier. Hydrogen storage materials represent one of the most important areas of research to attain this goal. The study of this group of materials requires measurement of hydrogen storage over a wide temperature range and for pressures up to 100 *atms*. The most common measurement technique is that of the Sievert's volumetric method. Unfortunately, the greater the deviation of temperatures and pressures from that of ambient conditions, the greater will be the measurement error.

The Sievert technique is based on a volumetric methodology, which, through absorption and desorption kinetics, allow quantification of hydrogen storage as a function of pressure and temperature.

In this work one aims to assess the sources of error inherent in the Sievert technique, especially when operating under such extremes of measurement conditions, and to offer potential engineering solutions.

The principal source of error relates to the influence of temperature fluctuations in the Sievert equipment. Design solutions are suggested to combat the observed sources of error. These solutions are implemented and tested for validity. Temperature variations are monitored.

The modified equipment was tested for conditions deviating from ambient, 60 °C and pressures in the range of 1 to 45 *bar*.

Conteúdo

Lista de figuras	iv
Lista de tabelas	viii
Objectivos	1
Enquadramento	3
1 Revisão bibliográfica	5
1.1 Vantagens do hidrogénio	6
1.2 Produção de hidrogénio	7
1.3 Métodos de armazenamento de hidrogénio	8
1.3.1 Hidretos metálicos	9
1.4 Técnicas de quantificação da absorção	13
1.4.1 Método gravimétrico	14
1.4.2 Método Volumétrico	15
1.4.3 Método Volumétrico implementado em trabalho prévio	17
1.4.4 Método Volumétrico implementado	19
1.5 Tipos de medição	20
1.5.1 Cinética	20
1.5.2 Pressão - Concentração - Temperatura	21
1.6 Fontes de erro e considerações experimentais	24
1.6.1 Monitorização e controlo de temperatura	24
1.6.2 Quantificação da temperatura da amostra	24
1.6.3 Estado de equilíbrio	24
1.6.4 Considerações ao tamanho da amostra	25
1.6.5 Pureza do gás	25
1.6.6 Rácio do volume do sistema em relação à amostra	25
1.6.7 Desgaseificação da amostra	26
1.6.8 Pré-tratamento da amostra e seu historial	26
1.6.9 Quantificação da pressão	26
1.6.10 Erros acumulados	26
1.6.11 Fugas	27
1.7 Transferência de calor	28
1.7.1 Condução	28
1.7.2 Convecção	28
1.7.3 Radiação	29

1.7.4	Mecanismos de transferência de calor simultâneos	30
1.8	Equação de Van der Waals	32
2	Modelação e simulação numérica	33
2.1	Modelação do sistema real	33
2.2	Aproximação de volumes	34
2.3	Simulação numérica	35
2.3.1	Vantagens e desvantagens	35
2.3.2	Simulação com transferência de calor por condução, convecção e radiação	36
2.3.3	Simulação com transferência de calor por radiação e convecção para uma descarga de gás	38
2.3.4	Simulação com transferência de calor por condução para o isolamento	39
3	Projecto	43
3.1	Circuito e suas secções	43
3.1.1	Secção 1	44
3.1.2	Secção 2	44
3.1.3	Secção 3	45
3.2	Método de funcionamento	45
3.2.1	Absorção de hidrogénio	46
3.2.2	Desabsorção de hidrogénio	46
3.3	Quantificação dos volumes	47
3.3.1	Secção 2	47
3.3.2	Secção 1	48
3.3.3	Secção 3	48
3.3.4	Secção 4	49
3.4	Escolha de equipamentos	51
3.5	Software desenvolvido	52
3.5.1	Modo manual	53
3.5.2	Vácuo	53
3.5.3	Activação	54
3.5.4	Absorção	56
3.5.5	Desabsorção	58
3.5.6	Controle do forno	60
4	Resultados obtidos	63
4.1	Resultados da simulação numérica	63
4.1.1	Transferência de calor por condução, convecção e radiação para todo o sistema	63
4.1.2	Transferência de calor por radiação e convecção para uma descarga de gás	63
4.1.3	Transferência de calor por condução, para o isolamento	64
4.2	Gradiente térmico originado pela temperatura ambiente	66
4.2.1	Influência do gradiente térmico na variação da pressão de operação . .	68
4.3	Ensaio ao sistema	70
4.3.1	Estudo de absorção de hidrogénio pela liga $LaNi_5$	70
4.4	Análise da amostra	81

4.4.1	Efeitos da activação	81
5	Conclusões	83
6	Trabalhos Futuros	85
	Esquema para trabalhos futuros	85
A	Esquema para trabalhos futuros	87

Lista de Figuras

1.1	Quotas de energia em 2030 [2].	5
1.2	Diferentes técnicas de produção de hidrogénio.[5].	7
1.3	Curva PCT isotérmica de um hidreto metálico. [9]	10
1.4	Células atómicas num composto inter metálico por metal A e B com e sem presença de hidrogénio. As células atómicas do hidrogénio estão indicadas pelas linhas a tracejado. Após a absorção de hidrogénio é necessário ter em atenção o aumento da fronteira do composto, o que não foi tido em conta na figura. [10]	10
1.5	Representação PCT incluindo regiões de fases para um hidreto metálico típico. [11]	11
1.6	Diagrama de Van't Hoff que representa as propriedades termodinâmicas hidrídicas de vários materiais derivados de $LaNi_5$. [14]	12
1.7	Esquema de um sistema baseado no método gravimétrico para a quantificação de armazenamento de hidrogénio [24].	14
1.8	Esquema de um sistema baseado no método volumétrico para a quantificação de armazenamento de hidrogénio [1].	15
1.9	Representação do circuito com metodologia volumétrica implementado em trabalho prévio.	17
1.10	Representação do circuito com metodologia volumétrica implementado. . . .	19
1.11	Representação da medição da concentração de hidrogénio quantificada pela cinética. [14]	21
1.12	Medição representativa de um material poroso. O último ponto em cada coluna de pontos é tida como representativa do equilíbrio de concentração de hidrogénio na amostra à temperatura e pressão do ensaio. [14]	22
1.13	Representação da variação de pressão em função do tempo, e a PCT resultante da absorção de hidrogénio por um hidreto metálico. O último ponto de cada absorção de porção de gás providencia a concentração de hidrogénio na amostra à temperatura e pressão de equilíbrio de cada porção. [14]	23
1.14	Relação da queda de pressão de absorção e a concentração associada a essa mesma queda de pressão a qual é usada para criar cada ponto na curva PCT de equilíbrio. [14]	23
1.15	(a) Condução de calor através de uma parede. (b) Convecção natural. [47] . .	29
1.16	Absorção de radiação incidente numa superfície de absorvibilidade α . [47] . .	30
1.17	(a) Corpo sólido opaco. (b) Gás estacionário ou em movimento. (c) Vácuo. [47]	31
2.1	(a) Sistema inicial existente. (b) Sistema modelado através do software CAD.	33
2.2	(a) Sistema modelado real. (b) Sistema modelado aproximado.	34

2.3	Exemplo de convecção livre numa lâmpada.[54]	35
2.4	Condutividade térmica Aço 316L.	37
2.5	Condutividade térmica hidrogénio.	37
2.6	Exemplo da malha tetraédrica adaptativa.	38
2.7	(a) Esquema do percurso do gás da câmara da amostra para o reservatório em vácuo. (b) Esquema do percurso do gás da câmara da amostra para o reservatório em vácuo utilizado na simulação.	39
2.8	Condutividade térmica Alumínio.	40
2.9	Condutividade térmica Poliuretano.	41
2.10	Esquema da posição dos pontos de estudo de temperatura.	41
3.1	Representação do circuito, com legenda para os componentes e secções mais importantes.	44
3.2	(a) Detalhe da fixação do termopar ao reservatório presente na secção 1. (b) Detalhe para o isolamento aplicado, com aplicação de um mínimo de 20 mm de poliuretano em espuma. (c) Equipamento desenvolvido.	45
3.3	Ilustração da secção 2.	48
3.4	Ilustração da secção 1.	49
3.5	Ilustração da secção 3.	49
3.6	Ilustração da secção 4.	50
3.7	Ilustração da secção 5.	50
3.8	Controlador Eurotherm 902.	51
3.9	Termopar do tipo K, da LABFACILITY.	52
3.10	Ilustração da página do modo manual.	53
3.11	Ilustração da página de vácuo.	54
3.12	Ilustração da página de activação.	55
3.13	Ilustração da página de absorção.	57
3.14	Ilustração da página de desabsorção.	59
3.15	Ilustração da página de layout do programa controle do forno.	61
4.1	Propagação da temperatura em todo o sistema, com o forno a 400 °C, e temperatura ambiente de 20 °C.	64
4.2	Propagação da temperatura para uma descarga de gás, com o forno a 400 °C, temperatura ambiente de 20 °C e pressão de trabalho de 8 bar.	65
4.3	Variação da temperatura em função do tempo para aquecimento.	66
4.4	Variação da temperatura em função do tempo para arrefecimento.	66
4.5	Variação da temperatura exterior durante 24 horas.	67
4.6	Variação da temperatura interior durante 24 horas.	67
4.7	Variação da temperatura interior e exterior durante 24 horas.	68
4.8	Variação da pressão do equipamento originada pela variação da temperatura.	69
4.9	Variação do factor de compressibilidade do hidrogénio com a pressão a temperatura constante. [49]	69
4.10	Curva PCT isotérmica característica do $LaNi_5$ a 60°C fornecida pela Labtech.	71
4.11	Esquema da variação da pressão de hidrogénio na câmara da amostra (Secção 3) e no reservatório (Secção 1) durante o processo de absorção.[1]	72
4.12	Variação de pressão na secção 1 e 3 ao longo do estudo da cinética de absorção efectuada à pressão de cerca de 12,8 bar e à temperatura de 60 °C.	72

4.13	PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento.	74
4.14	PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento e teórica.	75
4.15	PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento, através da equação de Van der Waals e através da equação dos gases ideais.	76
4.16	PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento, através da equação de Van der Waals, com monitorização de temperatura e através da equação dos gases ideais, sem monitorização de temperatura.	77
4.17	Esquema da variação da pressão de hidrogénio na câmara da amostra (Secção 3) e no reservatório (Secção 1) durante o processo de desabsorção.[1]	79
4.18	Variação de pressão na secção 1 e 3 ao longo do estudo da cinética de desabsorção efectuada à pressão de cerca de 4,0 <i>bar</i> e à temperatura de 60°C, após absorção à pressão de cerca de 12,8 <i>bar</i> e à temperatura de 60°C.	79
4.19	Material $LaNi_5$ no estado bruto.	81
4.20	(a) $LaNi_5$ com um ciclo de activação. (b) $LaNi_5$ perfeitamente activado.	82
4.21	(a) $LaNi_5$ com um ciclo de activação. (b) $LaNi_5$ perfeitamente activado.	82
A.1	Esquema para trabalhos futuros, implicando aquisição de novo material.	87

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades do hidrogénio. [3]	6
1.2	Metas DoE para sistemas de armazenamento de hidrogénio.[6]	8
1.3	Tabela de características de alguns hidretos metálicos. [18]	13
1.4	Legenda das figuras 1.9 e 1.10.	18
1.5	Constantes de Van der Waals para alguns gases. [51]	32
2.1	Parâmetros das modelações	34
2.2	Propriedades de malha obtida do COMSOL	38
2.3	Propriedades de malha obtida no COMSOL	39
3.1	Equações utilizadas no cálculo dos volumes	50
3.2	Propriedades da espuma de poliuretano <i>Sista Schiumofix PF100</i>	51
4.1	Principais valores da temperatura interior e exterior	68
4.2	Dados de relevo da variação da pressão devido ao gradiente térmico	70
4.3	Valores de operação para o estudo de cinética	73
4.4	Valores de operação para o estudo de cinética	76
4.5	Valores relevantes do estudo de cinética de desabsorção	78
A.1	Legenda da figura A.1.	88

Objectivos

Modelação e refinamento de um equipamento para quantificação do armazenamento de hidrogénio

- Análise de fontes de erro inerentes à metodologia volumétrica, método de Sievert.
- Modelação do sistema existente recorrendo a um software CAD, CATIA V5.
- Análise do sistema recorrendo a um software de simulação numérica, COMSOL Multiphysics v3.5:
 - Estudo da influência da temperatura ambiente no sistema.
 - Estudo da influência da temperatura do forno no sistema.
 - Estudo da influência da descarga de Hidrogénio no sistema a temperatura não ambiente.
- Análise de soluções para problemas encontrados.
- Selecção de componentes para corrigir principais problemas encontrados.
- Desenvolvimento de aplicação Labview para controle de todas as variáveis do processo que inclua:
 - Procedimento manual que permita a livre interacção do utilizador.
 - Procedimento automático, para executar as seguintes funções:
 - * Vácuo do sistema, para evacuar qualquer impureza presente neste.
 - * Ciclos de activação do material.
 - * Absorção, para efectuar estudos de cinética de absorção.
 - * Desabsorção, para efectuar estudos de cinética de desabsorção.
- Arranque do equipamento, o qual inclui:
 - Estudo de cinética de absorção para a liga $LaNi_5$ para uma temperatura isotérmica de 60°C, superior à temperatura ambiente.
 - Construção de uma curva PCT¹ isotérmica de absorção a 60°C.

¹PCT: Pressão - Concentração - Temperatura

- Estudo da cinética de desabsorção para a liga $LaNi_5$ a 60°C .
- Verificação dos ciclos de activação efectuados pelo equipamento.

Enquadramento

Nos dias de hoje, devido a um pensamento cada vez mais responsável no que diz respeito ao ambiente, existe uma aceitação de novas formas de energia, surgindo neste sentido o hidrogénio como um vector energético. A utilização de hidrogénio, em conciliação com fontes de energia renováveis, além de reduzir as emissões poluentes a zero, permite que, cada país se vá tornando auto sustentável a nível energético.

Um dos principais problemas à proliferação de uma economia sustentada a hidrogénio, é a capacidade tecnológica de o armazenar com eficiência. O desenvolvimento de soluções sólidas revela-se um método de armazenamento de hidrogénio seguro. Dentro deste método de armazenamento, enquadram-se os hidretos metálicos, os quais permitem o armazenamento de hidrogénio a temperatura ambiente e pressão atmosférica. A grande desvantagem desta tecnologia refere-se ao baixo rendimento da mesma, havendo aqui uma grande janela de desenvolvimento, com vista a um material de alto rendimento, o qual não necessite temperaturas e pressões altas para operar.

A tecnologia mencionada anteriormente, necessita de um método para quantificar o seu rendimento, existindo para tal duas metodologias: gravimétrica e volumétrica.

No que diz respeito à metodologia gravimétrica, a quantificação do hidrogénio armazenado no sólido é feita através da leitura directa da sua massa. Um grande esforço financeiro na aquisição de equipamento, a reduzida variação de massa no processo, e a limitação física da precisão dos equipamentos devido à reduzida variação de massa a quantificar, traduzem-se em desvantagens do método gravimétrico.

Quanto à metodologia volumétrica, o hidrogénio armazenado no sólido é quantificado através de correlações entre pressão, temperatura e volume, variáveis as quais necessitam de ter o seu valor constantemente monitorizado.

Uma vez que a quantificação de hidrogénio na metodologia volumétrica depende directamente da temperatura, sendo este um dos pontos discutidos nesta tese de mestrado, é de extrema importância que esta variável seja constantemente monitorizada. Conforme mencionado, o equipamento foi dimensionado com base na metodologia volumétrica, também denominada como metodologia de Sievert [1], sendo que a procura de erros e melhoramento do método é

efectuado no decorrer deste trabalho. Os factores de peso a ter em conta na análise efectuada ao sistema são a temperatura de trabalho do forno quando este se encontra a temperaturas não ambiente, a flutuação da temperatura ambiente nas medições efectuadas, e a variação de temperatura devido à descarga de hidrogénio da câmara de amostra para o reservatório em vácuo, quanto este se encontra a temperaturas não ambiente.

Todos os valores teóricos serão estudados para obtenção de soluções ao nível da engenharia. Serão executados ensaios de cinética de absorção de hidrogénio para a liga $LaNi_5$, à temperatura de 60°C(temperatura superior à temperatura ambiente).

Capítulo 1

Revisão bibliográfica

No presente tanto a energia como o transporte, maioritariamente baseados em energias fósseis, não podem de todo ser considerados sustentáveis. Dado o crescente aumento da população mundial e a industrialização das nações em desenvolvimento (Ásia e América do Sul) a procura global por energia tende, nas próximas décadas, a ter uma escalada acentuada sendo que a energia fóssil é dominante nesta demanda (para 2030, mais de 50% segundo a Agência Internacional de Energia - figura 1.1) [2].

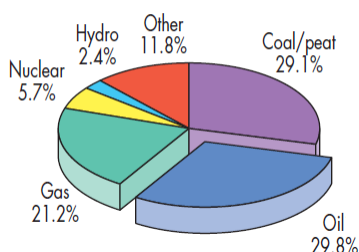


Figura 1.1: Quotas de energia em 2030 [2].

Ao mesmo tempo que aumenta a procura de energia, aumenta também a preocupação com as complicações que advêm do aumento dos gases que provocam efeito de estufa. As constantes alterações climáticas e um pensamento verde cada vez mais presente no senso comum, fazem procurar novas soluções para a produção de energia. Uma vez que a crescente procura por energia e as alterações climáticas representam uma forte preocupação no futuro do sector energético, existe o desafio de aliar as menores emissões a uma maior capacidade de sustentar a procura de energia.

Inesgotável e não poluente, o hidrogénio é descrito por muitos como o combustível para as necessidades de energia futuras. A presença na chamada "economia a hidrogénio" é nos dias de hoje, como que obrigatória tanto para governos, como para indústrias relacionadas, de

alguma maneira, com energias. A ideia é muito simples: aproveitar um dos elementos mais abundantes existente na Terra, e utiliza-lo como um combustível não poluente ou nas células de combustível para alimentar veículos, para aquecimento de edifícios, gerar electricidade, etc. Como produto de reacção é obtida água, sendo que o CO_2 e outros elementos nocivos cuja queima de combustíveis fósseis liberta, deixam de ter presença no contexto.

Apesar de todos os esforços presentes nos dias de hoje, os desafios inerentes a uma economia sustentada em parte por hidrogénio são enormes. Os problemas fundamentais devem de ser resolvidos para que o hidrogénio seja um vector energético de uso diário, prático e seguro tal como o são a gasolina e o gás natural nos dias de hoje.

O hidrogénio é o elemento mais leve da Tabela Periódica, e, como já foi referido, é um dos elementos mais generalizado e abundante na Terra. Devido à sua alta reactividade, o hidrogénio tem tendência a combinar-se com outros elementos. Na tabela 1.1 estão presentes as propriedades do hidrogénio. O hidrogénio é encontrado na natureza combinado com outros elementos: na molécula de água (por cada átomo de oxigénio existem dois de hidrogénio), em hidrocarbonetos e em todos os organismos vivos, plantas ou vegetação.

Tabela 1.1: Propriedades do hidrogénio. [3]

Fórmula química	H_2
Peso molecular	2,0159
Aparência	gás inodoro e incolor
Ponto de fusão	$-259,1^{\circ}C$
Ponto de evaporação	$-252,9^{\circ}C$
Densidade a 0	$0,09kg/m^{-3}$
Capacidade energética	$57,7kcal.mol^{-1}$

Ao contrário da madeira, carvão, petróleo ou gás natural, o hidrogénio não é encontrado no seu estado livre na Terra, sendo que por isso não pode ser considerado como um combustível de produção de energia — é, por isso, um vector energético. Uma vez que o hidrogénio pode inflamar ou explodir em contacto com o ar, deve ser manuseado com extrema cautela. [3]

1.1 Vantagens do hidrogénio

A utilização do hidrogénio como vector energético não é recente. Até ao ano de 1960, o hidrogénio era usado em diversos países na forma de gás de cidade para iluminação e uma fonte de energia para as casas. Após o ano de 1973, devido à crise do petróleo, foi formulada uma ideia de energia tendo como base de sustentação o hidrogénio. A redescoberta das células de combustível, nos finais dos anos noventa, foi o impulso que despertou de novo o interesse no hidrogénio como vector energético.

O hidrogénio oferece uma gama de benefícios como um vector energético limpo (quando produzido através de métodos não poluentes), os quais recebem cada vez mais atenção como prioridades políticas. Ao criar um largo mercado para o hidrogénio como vector energético, tanto a vertente de emissões poluentes como a sustentabilidade da demanda de energia são solucionadas efectivamente. O hidrogénio é um agente sem emissões (poluentes) para o utilizador final sendo que CO_2 e outros poluentes deixam de ser constituintes dessas mesmas emissões. Ao ser um resultado de uma qualquer fonte de energia primária (ao contrário de outros combustíveis alternativos), o hidrogénio pode contribuir para uma diversificação de fontes de energia e oferece uma possibilidade a longo prazo de ser produzido unicamente de energias renováveis. O hidrogénio pode também ser utilizado como meio de armazenamento de electricidade para fontes de energia renováveis não contínuas, como é o caso das eólicas, o que, ao ser aplicado, poderá resolver o problema de intermitência destas. [4]

1.2 Produção de hidrogénio

O hidrogénio pode ser obtido de diversas fontes. É possível produzir hidrogénio a partir da água, tanto por métodos de electrólise convencional como por processos avançados de altas temperaturas (energia nuclear ou solar podem ser utilizadas como fontes de calor), por gaseificação da biomassa, do carvão e de outros combustíveis fósseis, figura 1.2. O obtenção de hidrogénio através de combustíveis fósseis e de outros que causem libertação de CO_2 , não é considerado viável em termos ambientais. A ideia por base da utilização de hidrogénio, como vector energético, visa essencialmente que este seja limpo em termos de emissões, pelo que processos que envolvam emissões poluentes podem ser considerados inúteis nesta vertente.

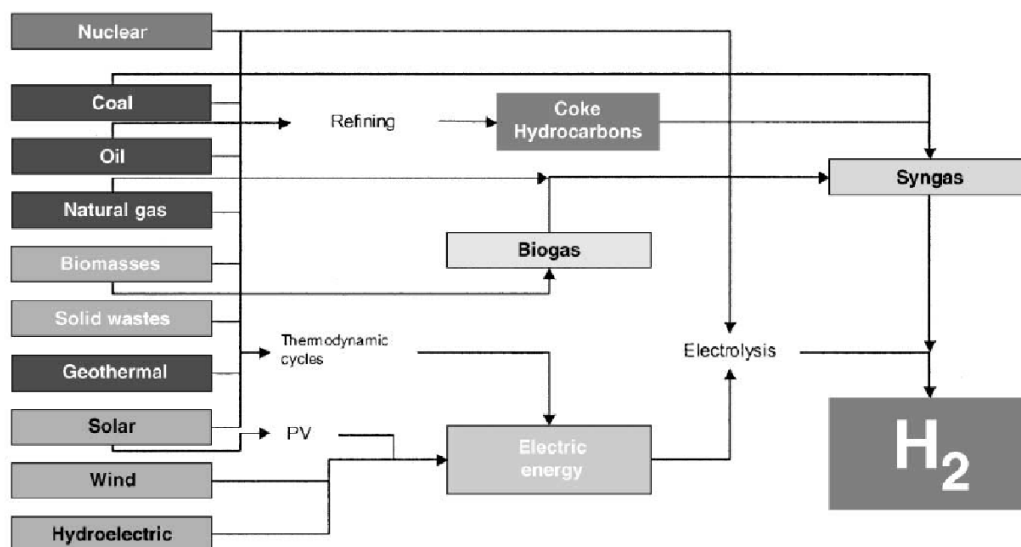


Figura 1.2: Diferentes técnicas de produção de hidrogénio.[5].

No longo prazo, o hidrogénio será produzido a partir de energias renováveis, assim que tecnologicamente estas sejam capazes de cumprir com a procura de energia, enquanto que, a curto prazo, o método mais viável, a nível unicamente de produção e nada mais, é a produção de hidrogénio através de energias fósseis. Actualmente, a maioria do hidrogénio produzido a nível global deriva de combustíveis fósseis, sendo o gás natural a escolha mais utilizada. O principal problema deste método de produção, é a libertação de CO_2 , o qual, não sendo sequestrado, é uma fonte de poluição.[5]

1.3 Métodos de armazenamento de hidrogénio

Enquanto a pesquisa se vai desenrolando no campo da produção de hidrogénio, células de energia e outras aplicações, existe um grande potencial de desenvolvimento no que diz respeito ao armazenamento de hidrogénio. No campo de transporte o armazenamento do hidrogénio tem uma particular importância. Um método de armazenamento de hidrogénio seguro, eficiente e económico necessita de ser desenvolvido com o propósito da transição de uma sociedade baseada em energia fóssil para uma economia sustentada em energias renováveis.

Apesar de as moléculas de hidrogénio conterem uma alta densidade gravimétrica de energia, a sua baixa densidade volumétrica negou a utilização de hidrogénio como um vector energético para o transporte alargado. Para propósitos automóveis, os sistemas de armazenamento de hidrogénio necessitam de níveis restritos tanto ao nível da densidade gravimétrica como da densidade volumétrica, para assim, poder ser um vector energético, capaz de competir com os combustíveis fósseis. Estes sistemas necessitam também de cumprir determinadas velocidades de reabastecimento, sendo que a capacidade de satisfazer o consumidor e manter os postos de abastecimento práticos são parâmetros de extrema importância a considerar. Algumas metas de armazenamento estão fixadas, estando alguns desses valores presentes na tabela 1.2.[6]

Tabela 1.2: Metas DoE para sistemas de armazenamento de hidrogénio.[6]

Ano	Densidade de Energia Gravimétrica do Sistema [$US\$.kWh^{-1}$ rede]	Densidade de Energia Volumétrica do Sistema [min]	Capacidade Gravimétrica do Sistema [$kWh.kg^{-1}$]	Custo do Sistema [$kWh.L^{-1}$]	Tempo de Recarga do Sistema [wt%]
2010	1,5	0,9	4,5	3	4,2
2015	1,8	1,3	5,5	2	3,3
20XX	2,5	2,3	7,5	2	2,5

Uma vez que os detalhes da capacidade de armazenamento, presentes na tabela 1.2 incluem todo o sistema em requisitos, as capacidades de armazenamento do material deverão ser superiores. Por exemplo, a massa do próprio sistema de armazenamento vai reduzir a capacidade

gravimétrica de todo o sistema. Assim, o material de armazenamento terá de ser capaz de armazenar mais hidrogénio tendo em vista este aumento de peso.

As técnicas de armazenamento de hidrogénio actuais incluem compressão, liquidação, compostos químicos e absorção.[7]

1.3.1 Hidretos metálicos

O hidrogénio reage com diversos metais de transição e com as ligas que os compõe para formar hidretos. Estes compostos absorvem hidrogénio como uma esponja, quando expostos a altas pressões de hidrogénio, o que é provocado por absorção química, a qual é conduzida por uma reacção química na superfície exposta. O processo de absorção é exotérmico e, portanto, liberta calor. A absorção de hidrogénio por parte de um material pode ser descrito por uma equação química, equação 1.1.



Para libertar hidrogénio, é necessário aplicar calor ao hidreto metálico ou, alternativamente, baixar a pressão para activar o processo endotérmico de desabsorção. Muitas propriedades dos hidretos metálicos podem ser melhoradas, utilizando diferentes compostos inter metálicos. Existem muitos compostos de hidretos metálicos, hidretos metálicos esses, que têm as suas propriedades listadas [8].

O principal método termodinâmico para analisar as propriedades de um hidreto metálico é efectuado através de uma curva PCT¹. A figura 1.3 representa uma curva isotérmica simples de uma PCT típica, incluindo diversas representações matemáticas para a caracterização da curva.

Os hidretos metálicos podem ser descritos como a transição de uma fase de solução metálica pura (fase α) para uma solução hidrogénio-metal (fase β). Consoante o aumento da pressão de hidrogénio, o hidrogénio é exotermicamente dissolvido na malha da estrutura da liga, sendo que os átomos de hidrogénio ocupam a fronteira dessa mesma estrutura, figura 1.4. A representação PCT, a qual é composta por várias curvas isotérmicas, está apresentada na figura 1.5. A figura mencionada, também indica as regiões associadas com as fases do hidreto metálico. A absorção de hidrogénio está representada esquematicamente à direita e à esquerda do gráfico.

Quando ambas as fases coexistem, há um degrau na curva isotérmica. O comprimento deste degrau representa a quantidade reversível de hidrogénio armazenada no material.

¹Do inglês PCT, *pressure - composition - temperature* (pressão - composição - temperatura).

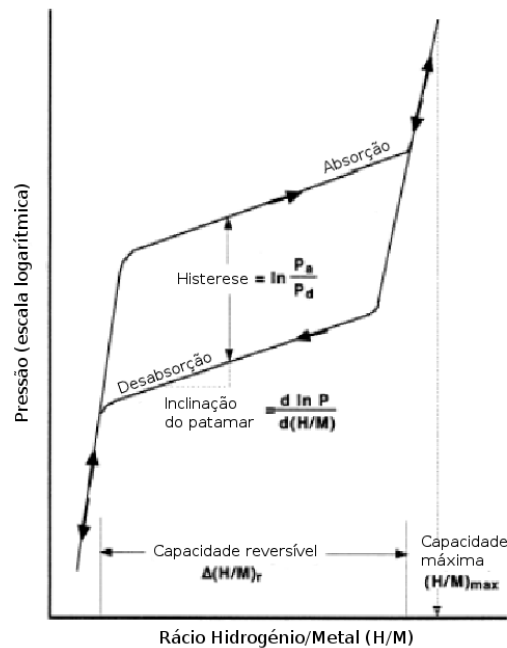


Figura 1.3: Curva PCT isotérmica de um hidreto metálico. [9]

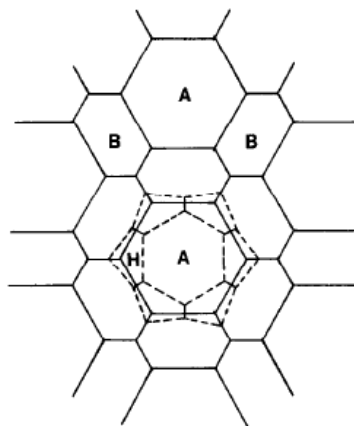


Figura 1.4: Células atômicas num composto inter metálico por metal A e B com e sem presença de hidrogénio. As células atômicas do hidrogénio estão indicadas pelas linhas a tracejado. Após a absorção de hidrogénio é necessário ter em atenção o aumento da fronteira do composto, o que não foi tido em conta na figura. [10]

Os degraus presentes na figura 1.5, representam a pressão necessária para a absorção e desabsorção de hidrogénio, sendo que a diferença entre os mesmos representa a histerese² do material. Apesar dos resultados quantitativos da histerese serem poucos, a maioria dos inves-

²A histerese é a tendência de um material conservar as suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou.

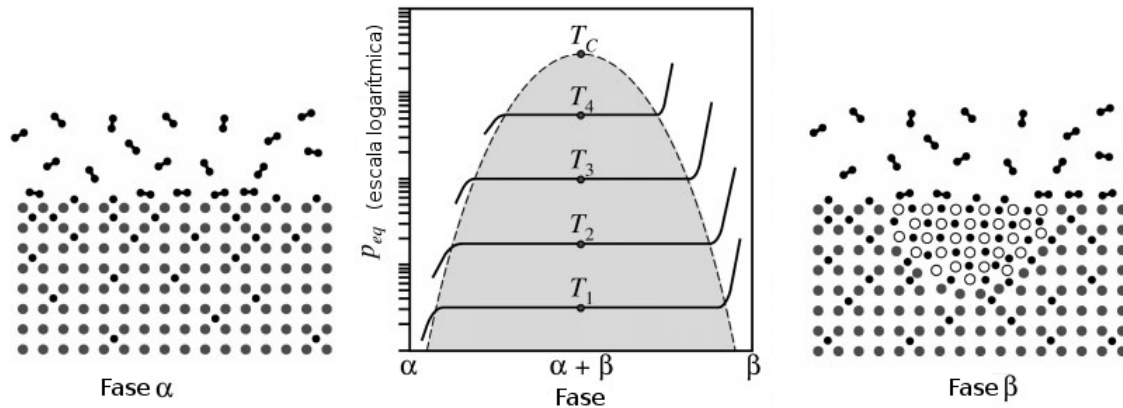


Figura 1.5: Representação PCT incluindo regiões de fases para um hidreto metálico típico. [11]

tigadores acreditam que esta não passa de um efeito provocado pela resistência ao aumento abrupto do volume molar aquando a transição de uma solução saturada de hidrogénio no metal para a fase de hidreto [12]. O degrau de pressão é proporcional à temperatura, e o comportamento é normalmente próximo o suficiente da equação de Van't Hoff, equação 1.2 [9], onde ΔH representa a entalpia da reacção ao passar a hidreto, caracterizando a estabilidade da ligação metal-hidrogénio, e ΔS representa a entropia da reacção referida, e corresponde à variação de entropia da molécula de hidrogénio em gás para hidrogénio sólido dissolvido [11].

$$\ln(P_{eq}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.2)$$

A representação da pressão e temperatura de equilíbrio em termos de logaritmo da pressão ($\ln P$) e inverso da temperatura ($1/T$), origina a curva de Van't Hoff. Através da análise de um diagrama de Van't Hoff, é possível determinar as propriedades termodinâmicas de um material. Na figura 1.6 é apresentado um diagrama de Van't Hoff para derivados da liga $LaNi_5$. [13]

Existem outras propriedades interessantes nos hidretos metálicos. O material geralmente necessita de processo de activação, onde o material é exposto a hidrogénio pela primeira vez. Este processo depende da estrutura da superfície do material em estudo, e envolve quebra interna das partículas do mesmo, aumentando a sua área de superfície. A activação é a pulverização de partículas de material com determinado tamanho em partículas com tamanho muito reduzido. Isto ocorre devido à natureza das ligas em si, uma vez que o metal expande quando na presença de hidrogénio. Este aspecto influencia não só o volume ocupado pelo

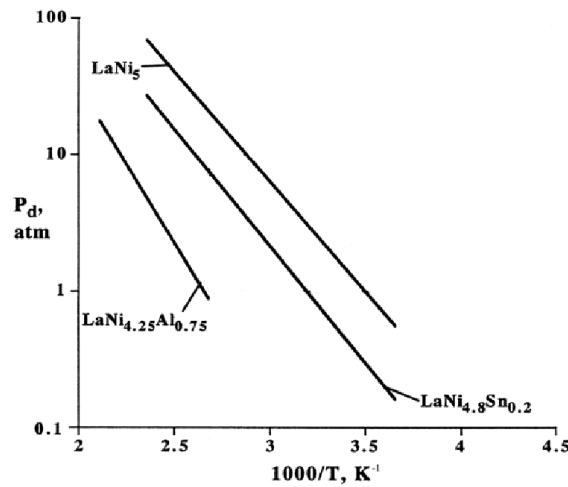


Figura 1.6: Diagrama de Van't Hoff que representa as propriedades termodinâmicas hidrídicas de vários materiais derivados de $LaNi_5$. [14]

material, como também a capacidade e cinética de armazenamento de hidrogénio do mesmo e a sua condutividade térmica.

Muitos hidretos metálicos são sensíveis à presença de impurezas no hidrogénio, tais como dióxido de carbono e oxigénio. Assim, é necessário que a câmara da amostra isole o hidreto metálico de outros gases, que possam levar à sua degradação. Os sucessivos ciclos de absorção e desabsorção, resultam também na menor capacidade de armazenamento de hidrogénio, quando comparada com a capacidade do primeiro ciclo de saturação. Este efeito deve-se a alterações na estrutura do metal e na introdução de impurezas. [15–17]

Uma vez que diversas combinações de elementos resultam em hidretos metálicos, a maioria está classificada em diversas categorias: AB_5 , AB_2 , AB , A_2B , entre outras. Os compostos AB_5 , sendo o $LaNi_5$ um exemplo, apresentam uma histerese baixa, fácil activação, e uma boa tolerância à presença de pequenas quantidades de O_2 e H_2O como impurezas no gás hidrogénio. Um exemplo das ligas AB_2 é a liga $TiMn_{1.5}$. Estas ligas são menos dispendiosas que as ligas AB_5 , mas apresentam uma maior dificuldade no processo de activação. Apresentam, no entanto, uma maior capacidade de armazenamento de hidrogénio que as ligas AB_5 . As ligas AB , em que a liga $TiFe$ é um exemplo, apresentam duas desvantagens. Além da difícil e morosa activação, são ligas altamente propensas a impurezas. Como exemplo de uma liga A_2B , existe a liga Mg_2Ni , sendo que este tipo de liga requer altas temperaturas no processo de desabsorção. A tabela 1.3 apresenta algumas características de diferentes hidretos metálicos. [18]

A principal vantagem do uso de hidretos metálicos é a capacidade de armazenamento reversível de hidrogénio à temperatura e pressão ambiente. Os hidretos metálicos são capazes de ab-

Tabela 1.3: Tabela de características de alguns hidretos metálicos. [18]

Liga	Tipo	Entalpia de Reacção [$kJ.mol_{H_2}^{-1}$]	Entropia [$kJ.mol^{-1}K^{-1}$]	Pressão de Desabsorção [$atm@25$]	Densidade [$g.cm^{-3}$]	Capacidade Armazenamento Reversível [$wt\%$]
<i>LaNi₅</i>	<i>AB₅</i>	30,8	0,108	1,8	8,4	1,28
<i>TiMn_{1.5}</i>	<i>AB₂</i>	28,7	0,114	8,4	6,4	1,15
<i>TiFe</i>	<i>AB</i>	28,1	0,106	4,1	6,5	1,5
<i>Mg₂Ni</i>	<i>A₂B</i>	-64,5	-0,122	10^{-5}	N/A	3,3

server grandes capacidades de hidrogénio, mas são relativamente densos. Assim, a capacidade volumétrica destes materiais é bastante elevada, mas o sistema de armazenamento é afectado pela grande massa de material, sendo que a capacidade gravimétrica de armazenamento é reduzida.

1.4 Técnicas de quantificação da absorção

Os dois principais métodos para determinação de absorções isotérmicas em matérias pelo armazenamento de hidrogénio em equilíbrio são o método gravimétrico, e o método volumétrico. Na gravimetria, a absorção de hidrogénio é medido através da monitorização da massa da amostra após uma mudança na pressão de hidrogénio. Na volumetria, ou mais correctamente manometria³, a captação de hidrogénio é quantificada através da monitorização da queda de pressão de hidrogénio num sistema fixo de volume conhecido, sendo que a desabsorção de hidrogénio é quantificada através de um aumento da pressão de hidrogénio no sistema. O método volumétrico é também conhecido por método de Sievert [20].

Em cada técnica a quantidade de hidrogénio absorvida é usualmente representada como gráfico para uma pressão em equilíbrio em função de uma dada temperatura. No caso da absorção de hidrogénio, a quantidade medida é a quantidade de hidrogénio absorvida, sendo que na desabsorção de hidrogénio a quantificação de hidrogénio libertada é dada pela desabsorção de excesso de hidrogénio, para uma dada pressão. Uma série de medidas isotérmicas a diferentes temperaturas pode então ser usada para calcular determinadas propriedades termodinâmicas do sistema hidrogénio-sólido; como exemplo, o calor ou entalpia da formação ou decomposição do híbrido [9], ou a entalpia isotérica de desabsorção [21, 22]. Como alternativa, uma isotérmica dará informação sobre a capacidade de armazenamento reversível de um material a determinada temperatura ou pressão.

³A técnica é muito conhecida por método volumétrico, mas é mais correcto usar o termo método manométrico uma vez que a absorção é calculada através da quantificação da variação de pressão e não do volume. Apesar da quantidade absorvida poder ser quantificada a uma pressão constante e com monitorização da variação do volume, [19], é mais comum a utilização de um sistema manométrico

Em princípio, ambos os métodos descritos acima são os mesmo utilizados para quantificar o armazenamento de outros gases para além do hidrogénio, mesmo que para objectivos diferentes, incluindo a verificação de porosidade de materiais [21] e a determinação do ponto de equilíbrio gás-sólido para processos de separação de gases [23].

1.4.1 Método gravimétrico

O método de medida gravimétrico usa a variação do peso quantificada numa balança para determinar a concentração e as propriedades de armazenamento de um material. Um esquema de um sistema gravimétrico simples está presente na figura 1.7. De notar que adicionalmente, o sistema gravimétrico pode estar preparado como um sistema de controle de fluxo, onde acoplado à câmara da amostra está colocada uma saída de gás, controlada por um dispositivo de controle de pressão.

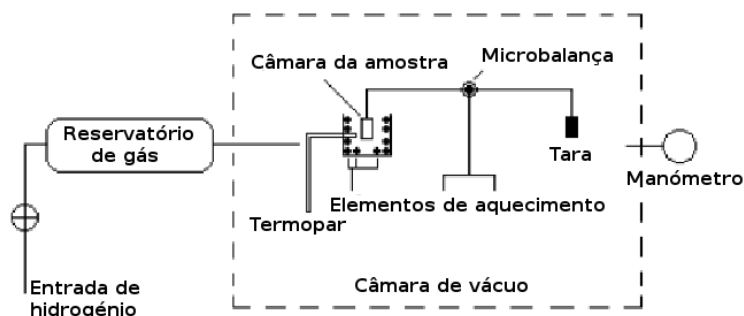


Figura 1.7: Esquema de um sistema baseado no método gravimétrico para a quantificação de armazenamento de hidrogénio [24].

Antes de um ensaio gravimétrico, o peso da amostra é quantificado, e a mesma é colocada na ponta de uma microbalança simétrica, num porta amostras. Nos métodos de gravimetria mais avançados, uma tara inerte com o mesmo peso e densidade equivalente à amostra, é colocada na outra ponta da microbalança para providenciar um contrapeso. A tara tem como objectivo minimizar os efeitos de flutuabilidade causados pelo hidrogénio demonstrado pela amostra, sendo que a tara tem de ser inerte numa atmosfera de hidrogénio.

Após o vácuo da câmara que contém a amostra, hidrogénio proveniente de uma fonte externa entra na câmara, onde a pressão aumenta de uma maneira incremental à medida que o hidrogénio é absorvido pela amostra na câmara da amostra.

A microbalança está geralmente equipada com um circuito electrónico que mede a tensão no material da balança, tensão cuja qual está directamente relacionada com a variação de massa da amostra. Esta informação combinada com as medidas de temperatura e pressão da câmara da amostra pode ser usada para originar diversas análises às propriedades de armazenamento de hidrogénio da amostra.

Os ensaios podem ocorrer em condições de pressão constante, sem perda de sensibilidade e modificação nas condições termodinâmicas, e sem alteração da cinética devido a variações de pressão significativas.[24]

1.4.2 Método Volumétrico

O método volumétrico, do qual o nome método de Sievert se deve a homenagem a um químico alemão de mesmo nome, usa correlações de temperatura - pressão - volume para determinar a concentração de hidrogénio e as propriedades de armazenamento do material em estudo. Um sistema volumétrico é apresentado na figura 1.8.

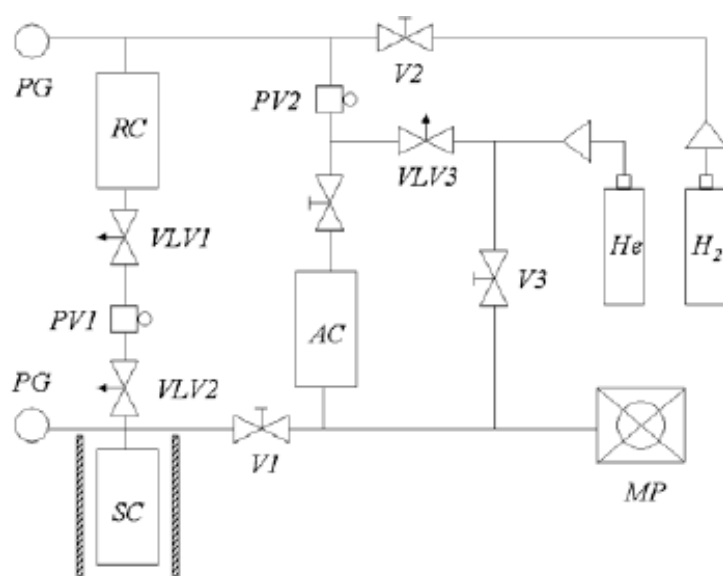


Figura 1.8: Esquema de um sistema baseado no método volumétrico para a quantificação de armazenamento de hidrogénio [1].

O sistema consiste num reservatório de gás conectado a uma câmara de reacção. Uma vez que o método volumétrico determina indirectamente a concentração através de correlações de temperatura - pressão - volume, o volume e temperatura do reservatório e da câmara da amostra devem ser conhecidos com antecedência. Um termopar deve estar sempre o mais próximo possível da amostra. Os volumes do sistema são minuciosamente calibrados, e as temperaturas dos locais mais importantes, como o reservatório e a câmara da amostra devem ser conhecidas. Uma vez conhecida a temperatura e os volumes, e com a leitura da pressão no reservatório e na câmara da amostra, pode ser obtida informação sobre a concentração - pressão.

O método volumétrico requer rigor no que diz respeito a controle de temperaturas e a respectivos gradientes térmicos. A temperatura do instrumento deve ser controlada com a

finalidade de minimizar flutuações de temperatura devido a fontes exteriores, tais como a temperatura da sala em que o aparelho está montado. A temperatura da amostra revela extrema importância no que diz respeito ao seu controle, pelo que um controlador PID⁴ deve ser utilizado para permitir o aquecimento da amostra com elevado rigor. [24, 25]

⁴*Proportional Integral Differential control*

1.4.3 Método Volumétrico implementado em trabalho prévio

A metodologia volumétrica analisada e modificada na presente dissertação de mestrado tem como trabalho prévio a dissertação de mestrado de Peter Amaral [26]. A disposição do sistema utilizado está presente na figura 1.9, sendo que a sua legenda está presente na tabela 1.4. Um dos problemas encontrados no método então implementado, era a falta de pressão, no reservatório de hidrogénio, aquando execução de estudos à cinética de absorção a pressões superiores a 2 bar. Outro processo existente traduzia-se na completa interacção manual do utilizador com o controlador PID. Os trabalhos futuros propostos e analisados são enunciados nos pontos seguintes.

- Com o intuito de tornar o processo completamente automático dever-se-á proceder à aquisição de reguladores de pressão controlados por software que garantam as gamas operacionais entre 0 e 100 bar. Deverão ser efectuadas alterações a nível da aplicação desenvolvida de forma a contemplar a comunicação com o controlador de temperatura do forno tubular.
- Por forma eliminar o problema de falta de pressão na secção 1 dever-se-á, numa primeira fase, adquirir um volume superior, garantindo-se o estudo da cinética para toda a gama de pressão de estudo.

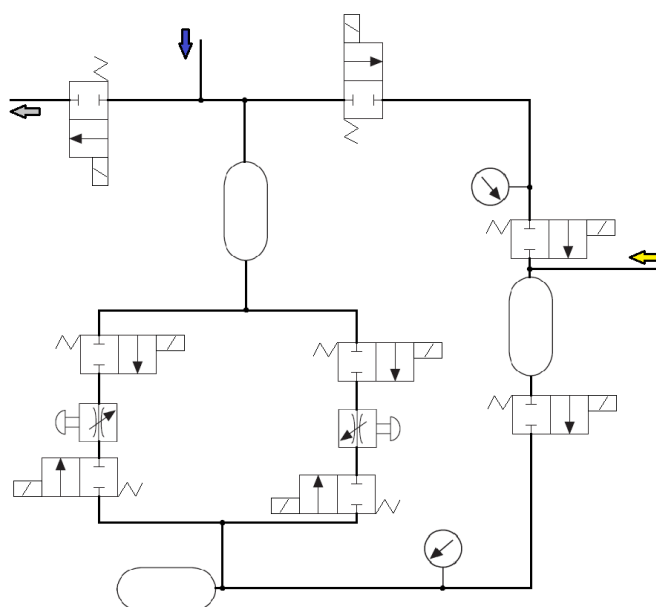
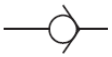

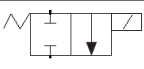









Figura 1.9: Representação do circuito com metodologia volumétrica implementado em trabalho prévio.

Tabela 1.4: Legenda das figuras 1.9 e 1.10.

	Válvula de retenção.
	Válvula de controle de fluxo manual.
	Válvula de controle direccional de 2 vias, 2 posições, normalmente fechada.
	Reservatório.
	Câmara da amostra.
	Manómetro.
	Junção de linhas.
	Entrada de hidrogénio.
	Entrada de hélio.
	Vácuo.

1.4.4 Método Volumétrico implementado

Com vista a corrigir a falta de pressão na secção de fornecimento de hidrogénio no estudo de cinética de absorção, foi adquirido um reservatório de volume superior. No sistema estão implementadas duas válvulas de retenção, conforme pode ser observado na figura 1.10.

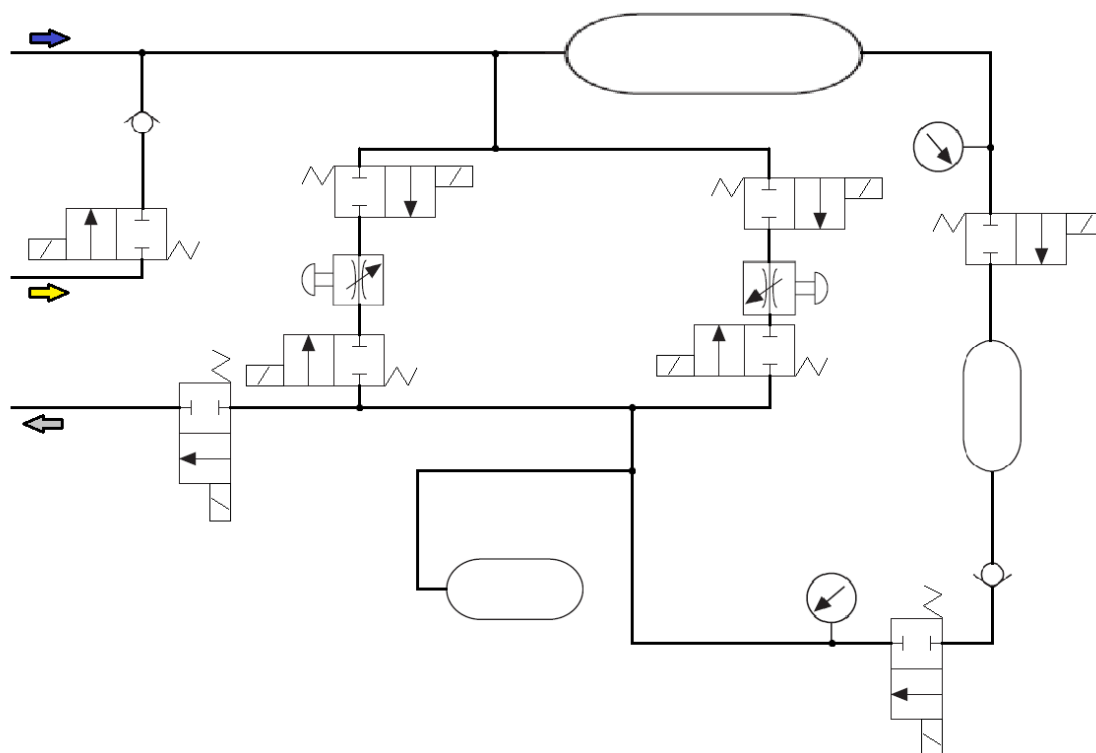


Figura 1.10: Representação do circuito com metodologia volumétrica implementado.

1.5 Tipos de medição

No que diz respeito à caracterização da performance dos materiais que armazenam hidrogénio, existem dois tipos de medição, a cinética e as curvas PCT (Pressão - Concentração - Temperatura). A medição da cinética pode ser considerada a principal técnica, uma vez que outros tipos de medição, incluindo as curvas PCT, são apenas colectâneas de diversas medições cinéticas individuais, medições as quais são efectuadas até ser atingido um equilíbrio termodinâmico na câmara da amostra.

1.5.1 Cinética

A cinética quantifica a taxa de variação de concentração de hidrogénio numa amostra após o estado de equilíbrio desta ser perturbado. A perturbação do equilíbrio é conseguida através da alteração do estado termodinâmico do ambiente que rodeia a amostra, o que causa que esta absorva / desabsorva hidrogénio na tentativa de atingir um novo estado de equilíbrio.

Para o método gravimétrico e para o método volumétrico, as medições da cinética são geralmente efectuadas sob condições isotérmicas, pelo que o equilíbrio é perturbado através de alterações na pressão. Esta condição é normalmente estabelecida devido à compatibilidade com as PCT's e devido ao profundo efeito da temperatura no carácter cinético de quase todos os materiais.

É instrutivo apresentar algumas características fundamentais que são comuns a quase todas as medições cinéticas. O grau de perturbação ao equilíbrio é a origem da cinética de determinado material: grandes perturbações originam grandes variações ao nível da concentração de hidrogénio, enquanto pequenas perturbações causam pequenas variações na respectiva concentração. A taxa de variação da concentração de hidrogénio numa amostra é maior no início duma medição da cinética, quando a amostra se encontra num estado algo distante do equilíbrio com o ambiente que a rodeia.

A distância para com o equilíbrio diminui, consoante o hidrogénio é absorvido pela amostra, sendo que a taxa de absorção diminui assim que a amostra atinge uma concentração de equilíbrio independente do tempo. Os efeitos descritos anteriormente podem ser observados na figura 1.11. Inicialmente, a concentração varia rapidamente uma vez que a amostra se encontra distante do estado de equilíbrio, e, com o passar do tempo a taxa de variação na concentração diminui, até que esta seja zero. [14]

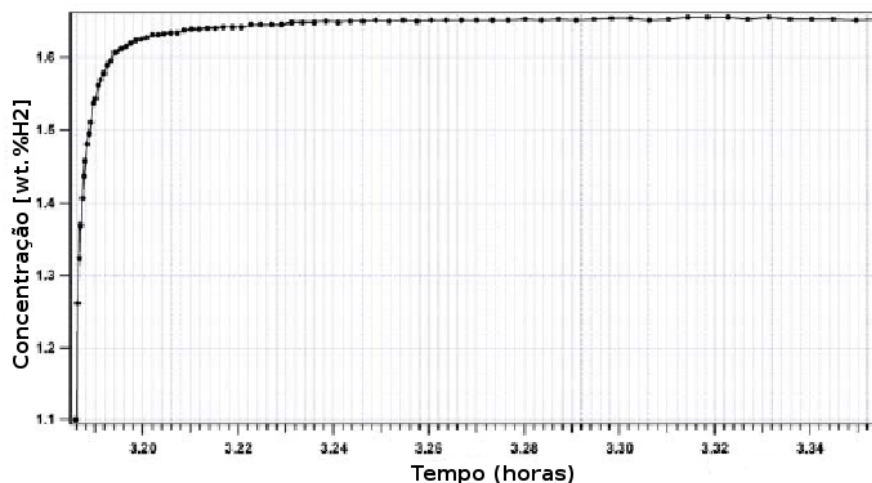


Figura 1.11: Representação da medição da concentração de hidrogénio quantificada pela cinética. [14]

1.5.2 Pressão - Concentração - Temperatura

As curvas PCT (Pressão - Concentração - Temperatura) são dos métodos de medição mais comuns na literatura académica. Uma medição PCT é uma colectânea de pontos que representam a pressão, concentração e temperatura de uma amostra em equilíbrio, e relaciona a influência das variáveis termodinâmicas na concentração. As curvas PCT's também são conhecidas por curvas PCI (Pressão - Concentração - Isotérmicas) uma vez que são efectuadas em condições isotérmicas, o que minimiza o número de variáveis e permite o relacionamento entre concentração e pressão para que seja possível a sua representação num gráfico a duas dimensões. O efeito da temperatura nas propriedades de armazenamento de hidrogénio pode ser determinado comparando curvas PCT's a diversas temperaturas. Uma vez que as curvas PCT's representam uma amostra em equilíbrio, estas podem ser utilizadas para determinar as propriedades termodinâmicas de um material capaz de armazenar hidrogénio.

A interpretação absoluta de dados das curvas PCT é relativa, uma vez que o estado puro de equilíbrio é difícil de se obter. A principal razão deve-se ao facto de para que a verdadeira pressão de equilíbrio seja atingida, é necessário um intervalo de tempo muito elevado, devido à extrema lentidão da cinética para pressões muito próximas do equilíbrio.

É simples contextualizar a relação entre medição PCT e cinética no método volumétrico: o estado de equilíbrio de uma amostra é perturbado por uma variação da pressão no sistema, sendo-lhe permitido o atingir um novo equilíbrio através de um processo dinâmico representado pela cinética. O último ponto dos dados de cada cinética, o que representa a maior proximidade ao equilíbrio, providencia um único valor de concentração de hidrogénio, pressão e temperatura no estado de equilíbrio. No método volumétrico, este processo é repetido a

determinada temperatura até que seja possível construir uma curva PCT. Neste ponto, uma medida PCT pode ser interpretada por uma série de mini-cinética.

A figura 1.12 representa um diagrama PCT de um material usando o método volumétrico, utilizando uma série de pequenas medidas da cinética. Em cada medida cinética (separadas através do restabelecimento do volume, o que é apresentado por uma descontinuidade no gráfico), a pressão final no ponto final representa a pressão de equilíbrio, a uma determinada concentração. No método volumétrico, a concentração é determinada a partir da variação na pressão em cada restabelecimento do volume. Sendo assim, a pressão de equilíbrio da amostra correspondente a cada concentração de equilíbrio é conhecida e pode ser então criada uma curva PCT completa, a partir das sucessivas medições da cinética.

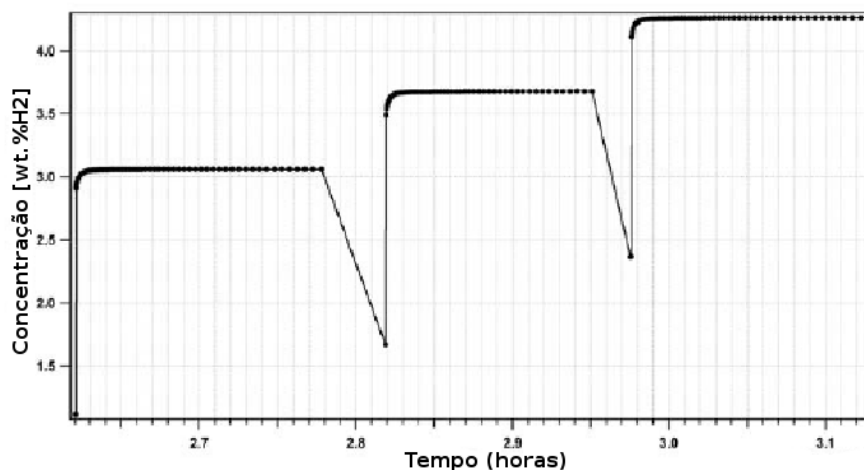


Figura 1.12: Medição representativa de um material poroso. O último ponto em cada coluna de pontos é tida como representativa do equilíbrio de concentração de hidrogênio na amostra à temperatura e pressão do ensaio. [14]

O que foi referido anteriormente é demonstrado na figura 1.13, onde a pressão/tempo é transladada para pressão/concentração para que seja possível a criação de uma curva PCT. A relação entre a queda de pressão devido à absorção (ou subida de pressão no caso de desabsorção) e concentração é demonstrada na figura 1.14.[14]

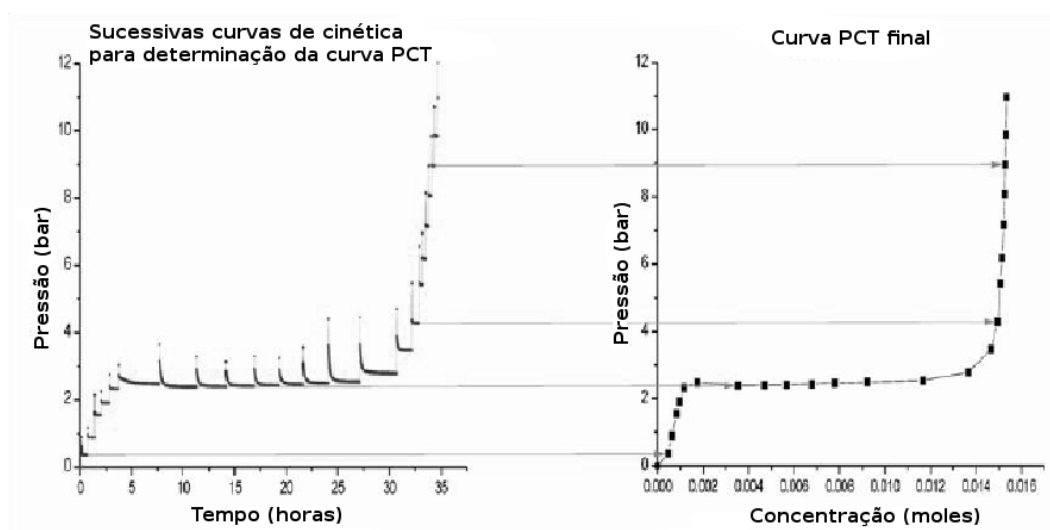


Figura 1.13: Representação da variação de pressão em função do tempo, e a PCT resultante da absorção de hidrogénio por um hidreto metálico. O último ponto de cada absorção de porção de gás providencia a concentração de hidrogénio na amostra à temperatura e pressão de equilíbrio de cada porção. [14]

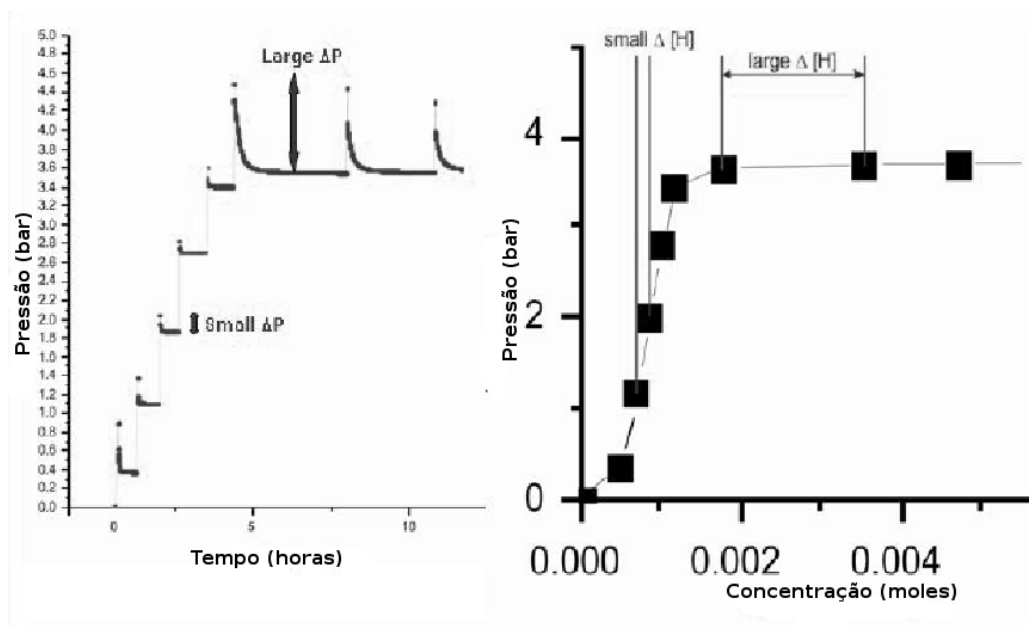


Figura 1.14: Relação da queda de pressão de absorção e a concentração associada a essa mesma queda de pressão a qual é usada para criar cada ponto na curva PCT de equilíbrio. [14]

1.6 Fontes de erro e considerações experimentais

Nesta secção serão consideradas algumas das possíveis fontes de erro discutindo-as. Apesar de existir dificuldade de quantificar a importância de cada fonte de erro, é de salientar que nem todas as fontes de erro são relevantes para certos tipos de medidas.

1.6.1 Monitorização e controlo de temperatura

A monitorização e controlo de temperatura são dois parâmetros claramente importantes em todas as gamas de pressão e de temperatura. No geral, em quantificações isotérmicas quanto mais distante a amostra está da temperatura ambiente, ou de uma temperatura pré-definida para todo o ensaio, mais frequentemente ocorrem problemas com gradientes de temperatura⁵. Portanto, ensaios de absorção executados a altas temperaturas em hidretos metálicos poderão ser bastante adulterados devido a este factor. Contudo, um sistema onde haja impossibilidade de controlar completamente a temperatura, poderá causar problemas ao nível da temperatura da câmara da amostra. [28]

Quando a amostra absorve hidrogénio, a reacção é exotérmica, sendo que na desabsorção a reacção é endotérmica. A energia envolvida quer na absorção quer na desabsorção pode também influenciar a temperatura do sistema no método volumétrico, efeito que pode ser magnificado caso o tamanho da amostra seja maior.

1.6.2 Quantificação da temperatura da amostra

No método volumétrico, um sensor de temperatura pode ser colocado na câmara da amostra em contacto com a mesma, durante todo o ensaio, enquanto que no método gravimétrico o sensor de temperatura, no máximo pode estar na proximidade da amostra [29]. Daqui se poderá concluir que o controlo de temperatura será mais real no método volumétrico, mas o simples facto do sensor poder estar em contacto com a amostra, adulterando-a, poderá ser uma fonte de erro.

1.6.3 Estado de equilíbrio

Da mesma maneira que é necessário esperar que o equilíbrio térmico seja restabelecido após cada degrau num ensaio isotérmico, é também importante fazer uma medida quando a amostra atinge um equilíbrio em termos de absorção de hidrogénio. Em absorventes micro porosos, o ensaio de absorção toma a forma de difusão de moléculas de hidrogénio através da rede porosa, até que uma nível de equilíbrio seja atingido (de modo a que não haja um gradiente significativo de concentração ou pressão através da amostra). No caso do método volumétrico,

⁵Todo o sistema pode ser colocado a uma temperatura [27], mas esta solução restringe a gama de temperaturas de trabalho.

o ensaio pode ser monitorizado através da variação da pressão. O período ao qual a monitorização deverá obedecer pode ser diferente dependendo do material usado, sendo que também depende do percurso da curva isotérmica usada [30].

1.6.4 Considerações ao tamanho da amostra

Existem diversas maneiras nas quais uma quantificação pode ser influenciada por o tamanho da amostra em estudo. A situação mais óbvia é o tamanho da amostra ser pequena demais para o limite inferior de detecção dos instrumentos de medida utilizados. Apesar de serem referenciados na bibliografia ensaios com pequenas quantidades de amostras, não é claro que os resultados comprovem esses mesmos ensaios. [23, 31]

Conforme foi mencionado anteriormente, na absorção e desabsorção os processos térmicos envolvidos são exotérmicos e endotérmicos respectivamente, e uma vez que o tamanho da amostra poderá ter efeitos na temperatura do sistema, a utilização de uma amostra muito grande, em comparação com o volume de todo o sistema, pode influenciar a temperatura do mesmo.

Em materiais porosos, a massa da amostra a analisar deverá ser determinada de acordo com a área de superfície específica. Os resultados mais fiáveis deverão ser obtidos para amostras com áreas na ordem dos 20 a 50 m^2 . Contudo, em amostras com área de superfície específica maiores do que 500 $m^2 g^{-1}$, é necessário ter em atenção não reduzir muito a quantidade da amostra em estudo para que o limite inferior de precisão dos equipamentos envolvidos não seja ultrapassado [21].

1.6.5 Pureza do gás

A pureza do gás utilizado é importante, sendo que a fonte de abastecimento deverá ter um alto teor de pureza. A filtração é deveras importante quando o recipiente que contém o gás não está directamente conectado com o instrumento, uma vez que as linhas de distribuição de gás podem introduzir níveis de contaminação significantes. Os efeitos das impurezas presentes do gás dependem não só do tipo destas, mas também do material em estudo utilizado [32–39]. Dependendo dos requisitos experimentais, o hidrogénio pode ser fornecido directamente através de um hidreto metálico, para providenciar um grau de pureza ainda maior [40].

1.6.6 Rácio do volume do sistema em relação à amostra

Nos aparelhos volumétricos o rácio do volume do sistema em relação à amostra é uma consideração importante a ter em conta. Em ensaios de cinética em hidretos metálicos, a consideração mencionada é um factor importante [41]. Para além de afectar o esquema de todo o sistema, afecta também a escolha do tamanho da amostra. O volume do sistema deve ser tão pequeno quanto possível para que, a quantidade requerida de hidrogénio no processo, origine

pressões inicial e final tão distantes quanto o necessário para não considerar o erro associado aos dispositivos de medida de pressão.

1.6.7 Desgaseificação da amostra

Antes de um ensaio de absorção a amostra e o sistema devem ser submetidos a um processo de desgaseificação durante um determinado período. No que diz respeito à amostra, este processo é crucial para preparar a mesma para o ensaio. Em geral, é necessário começar as medidas na absorção com a superfície da amostra preparada de acordo com a finalidade da mesma [21].

1.6.8 Pré-tratamento da amostra e seu historial

O historial da amostra, incluindo os períodos de armazenamento, podem ter um efeito significativo nas propriedades desta absorver hidrogénio, sendo que, sempre que possível e, principalmente se duas amostras são para ser comparadas, é importante manter um registo das mesmas. Em ensaios à cinética utilizando o método volumétrico, factores tais como a exposição ao ar, entre outros, podem ter influência na capacidade inicial da amostra absorver hidrogénio [42]. Assim, é importante que um historial da amostra seja considerado aquando o estudo da capacidade de absorção/desabsorção da mesma.

1.6.9 Quantificação da pressão

A quantificação da pressão é um parâmetro importante na técnica volumétrica [43]. O conhecimento da pressão é usado para calcular a quantidade de hidrogénio absorvida, sendo portanto um parâmetro de grande importância para a precisão do equipamento. Na literatura é mencionado que no método volumétrico o equipamento deve ter a precisão de três ou mais algarismos significativos aquando a pressão máxima de trabalho [44]. A escolha dos aparelhos de medida de pressão dever ser tal que a incerteza quando a uma determinada medida na pressão não seja significativa, quando comparada com a real queda de pressão oriunda da absorção de hidrogénio. Caso a gama de pressões a ler tenha uma grande discrepância, será necessário a utilização de equipamentos com precisão distinta para monitorizar o sistema.

1.6.10 Erros acumulados

A acumulação de erros inerentes ao método de quantificação de hidrogénio volumétrico, é frequentemente uma fonte de erro. Qualquer erro introduzido na determinação da quantidade de gás num simples espaço temporal, derivado de qualquer fonte de erro, medida da pressão, medida da temperatura, considerações de gradientes de temperatura, uma descrição inadequada da compressibilidade do hidrogénio a altas temperaturas, fugas e calibração de volume, resultarão num efeito acumulativo durante essa mesma curva isotérmica.

1.6.11 Fugas

A existência de fugas num sistema volumétrico pode ser problemático. O principal problema será a existência de fugas através das válvulas. Se existir uma fuga significativa no sistema, os erros acumulados aumentarão bastante. No projecto do sistema, o risco de fugas deve ser reduzido através da escolha de componentes com especificações adequadas, e limitando a movimentação da amostra (no caso da mesma estar na forma de pó), utilizando um sistema de filtragem e de contenção adequado. O teste de equipamento em vácuo e em pressão deve ser efectuado tendo por finalidade a detecção de fugas [45, 46].

O teste a fugas do equipamento em pressão é geralmente feito recorrendo a um gás inerte, Hélio, em detrimento do mesmo ensaio realizado com Hidrogénio.

1.7 Transferência de calor

O objectivo desta secção passa por compreender os processos de transferência de calor entre sistemas, nomeadamente ocorre quando a variação de temperatura.

O calor é uma forma de energia que pode ser transferido entre sistemas a diferentes temperaturas. Esta diferença de temperatura é suplantada assim que, através de determinadas taxas de transferência de calor o sistema está em equilíbrio.

Existem três tipos de transferência de calor: condução, convecção e radiação. Todos os tipos de permutas de calor necessitam de uma temperatura alta e uma temperatura baixa, sendo que esta decorre no sentido da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa. [47]

1.7.1 Condução

A condução é a transferência de calor que ocorre das partículas de uma substância mais energética para as partículas de uma substância menos energética como resultado de interações entre as partículas. A condução pode ocorrer em sólidos, líquidos ou gases. Em gases e líquidos, a condução deve-se a colisão e difusão das moléculas durante o seu movimento aleatório. Nos sólidos, deve-se à combinação de vibrações das moléculas e ao transporte de energia por electrões livres.

A taxa de transferência por condução num meio depende da geometria do meio, da sua espessura, do seu material e do diferencial de temperatura existente ao longo deste.

O método de quantificar o calor transferido por condução, figura 1.15 (a), é a utilização da Lei de Fourier para a transferência de calor por condução, equação 1.3 onde, o calor transferido depende da condutividade térmica do material k , da área do mesmo A e do gradiente de temperatura dT/dx .

$$\dot{Q} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

1.7.2 Convecção

A convecção, figura 1.15 (b), é o método de transferência de calor entre uma superfície de um sólido e um gás ou líquido adjacente, e engloba os efeitos combinados da condução e o movimento do fluido. Quanto mais rápido o movimento do fluido, maior será a transferência de calor por convecção. Na ausência de movimento de massa por parte do fluido, a transferência de calor ocorre por condução pura. A existência de convecção devido ao movimento do fluido face à superfície sólida aumenta a taxa de transferência de calor aumentando também a dificuldade do cálculo da quantificação da mesma.

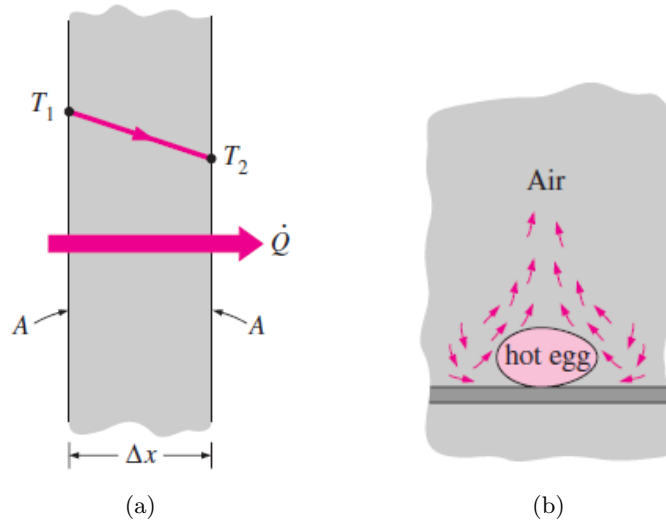


Figura 1.15: (a) Condução de calor através de uma parede. (b) Convecção natural. [47]

Apesar da complexidade da convecção, a taxa de transferência de calor por convecção é de certa maneira proporcional a um diferencial de temperatura sendo que o seu cálculo determinado pela lei de Newton para a refrigeração, equação 1.4, onde h é o coeficiente de transferência de calor por convecção, A a área da superfície onde ocorre esta a convecção, T_s a temperatura da superfície e T_∞ a temperatura do fluido suficientemente distante da superfície.

$$\dot{Q}_{conv} = hA_s(T_s - T_\infty) \quad (1.4)$$

1.7.3 Radiação

A radiação é a energia emitida por matéria em forma de ondas electromagnéticas (ou fótons) como resultado de alterações ao nível das configurações electrónicas dos átomos ou moléculas. Ao contrário da condução e da convecção, a transferência de energia por radiação não requer a presença de um meio interveniente. De facto, a transferência de energia por radiação é a mais rápida (à velocidade da luz), e não sofre atenuação num sistema em vácuo.

A radiação térmica é a forma de radiação emitida por um corpo devido à sua temperatura, sempre que esta é superior ao zero absoluto para a temperatura.

A radiação é um fenómeno volumétrico e, todos os sólidos, líquidos e gases emitem, absorvem, ou transferem radiação para permitir variação de graus de temperatura. A máxima taxa de radiação emitida por um corpo é uma taxa ideal, calculada pela lei de Stefan-Boltzmann, equação 1.5, onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann, A a área da superfície e T_s a temperatura da superfície.

$$\dot{Q}_{emit} = \sigma A_s T_s^4 \quad (1.5)$$

A radiação emitida por todas as superfícies reais é expressa pela equação 1.6, sendo que ε é a emissividade da superfície, que é a constante que quantifica a proximidade da superfície real para a superfície ideal, onde $\varepsilon = 1$.

$$\dot{Q}_{emit} = \varepsilon \sigma A_s T_s^4 \quad (1.6)$$

Outra propriedade da radiação é a absorvibilidade, propriedade esta dependente da quantidade de energia incidente e da quantidade de energia absorvida. A taxa a que uma dada superfície absorve energia, figura 1.16, é dada pela equação 1.7, onde α é a absorvibilidade, \dot{Q}_{ins} a quantidade de energia incidente e \dot{Q}_{absor} a quantidade de energia absorvida.

$$\dot{Q}_{absor} = \alpha \dot{Q}_{ins} \quad (1.7)$$

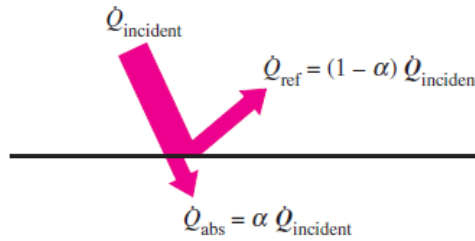


Figura 1.16: Absorção de radiação incidente numa superfície de absorvibilidade α . [47]

1.7.4 Mecanismos de transferência de calor simultâneos

Conforme foi mencionado, existem três tipos de mecanismo de transferência de calor, mas estes não podem coexistir todos num meio. Num corpo sólido e opaco, só existe condução, figura 1.17 (a). A transferência de calor em fluídos, ocorre por condução e radiação caso o fluído se encontre parado, e ocorre por convecção e radiação caso o fluído contenha movimento, figura 1.17 (b). No caso de existir vácuo, o único mecanismo de transferência de calor existente é a radiação, figura 1.17 (c).

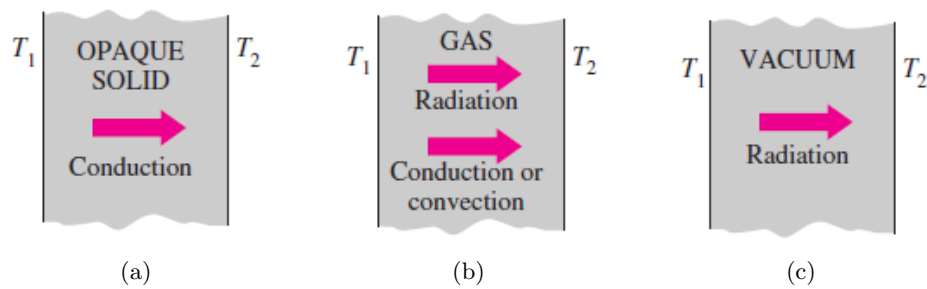


Figura 1.17: (a) Corpo sólido opaco. (b) Gás estacionário ou em movimento. (c) Vácuo. [47]

Conforme foi mencionado nesta secção, existem três métodos de transferência de energia, sendo estes a condução, a convecção e a radiação. A conjugação entre estes mecanismos resumem-se em quatro tipos:

- 1. Condução em corpos sólidos e opacos.*
- 2. Condução e radiação em fluídos estacionários.*
- 3. Convecção e radiação em fluídos em movimento.*
- 4. Radiação em locais onde exista vácuo.*

São assim conhecidos as interações que provocam fenómenos nos corpos, como a variação da temperatura, sendo possível a sua análise matemática.

1.8 Equação de Van der Waals

A equação característica dos gases ideais, equação 1.8, representa o comportamento de gases ideais relativamente bem para temperaturas altas e pressões baixas. Contudo, quando a temperatura e pressão são tais que o gás se encontra perto da condensação, observam-se desvios consideráveis relativamente a gases ideais.

$$PV = nRT \quad (1.8)$$

De entre numerosas equações de estado que foram sendo introduzidas para representar o comportamento de gases reais, a equação de Van der Waals destaca-se devido à sua simplicidade, e também devido à capacidade da mesma descrever satisfatoriamente o comportamento de muitas substâncias, num intervalo de temperaturas e pressões alargado.

A equação de Van der Waals resulta da consideração do tamanho das moléculas e da força de coesão entre as mesmas. A equação de estado de Van der Waals está representada na equação 1.9, onde a e b são constantes características de cada substância. Na tabela 1.5, estão listadas constantes de Van der Waals para alguns gases. [48–51]

$$\left(\frac{P + n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.9)$$

Tabela 1.5: Constantes de Van der Waals para alguns gases. [51]

	a ($L^2\text{bar}/\text{mol}^2$)	b (L/mol)
Árgon	1,363	0,03219
Hélio	0,03457	0,0237
Hidrogénio	0,2476	0,02661

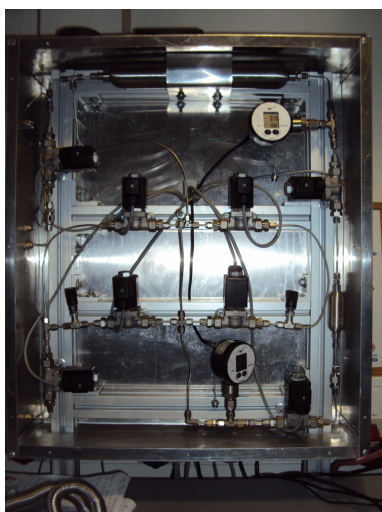
Capítulo 2

Modelação e simulação numérica

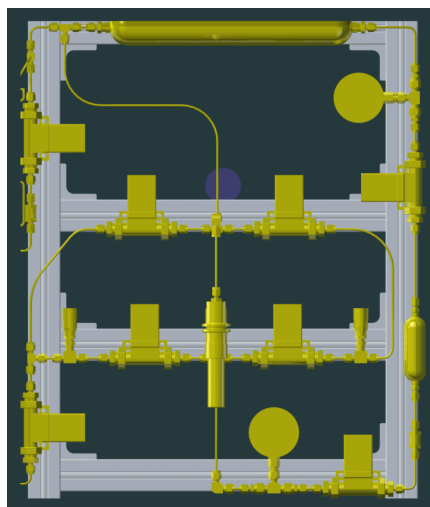
Uma vez que o principal objectivo do trabalho apresentado é o estudo das influências de gradientes térmicos num sistema baseado no método volumétrico, é necessário proceder à sua modelação e posterior simulação dos processos. Neste capítulo é descrito o processo de modelação e metodologia implementada na simulação numérica para análise do sistema.

2.1 Modelação do sistema real

Tendo como ponto de partida um sistema parcialmente projectado e montado, figura 2.1(a), utilizando o software de modelação CATIA®V5R19, foi modelado todo o sistema real, tendo como objectivo a posterior análise através de uma simulação numérica. Todo o rigor necessário a uma boa reprodução fiel do sistema existente foi respeitado, sendo que a modelação final pode ser observada na figura 2.1(b).



(a)



(b)

Figura 2.1: (a) Sistema inicial existente. (b) Sistema modelado através do software CAD.

2.2 Aproximação de volumes

Por haver um limite físico nos recursos informáticos, através da aproximação de volumes procedeu-se à criação de um modelo CAD aproximado, figura 2.2 (b), observando-se semelhança com a modelação real, figura 2.2 (a). Apesar desta aproximação, em termos de resultados globais as conclusões serão extremamente semelhantes caso esta aproximação não se tivesse realizado, sendo que recorrendo à expressão 2.1, calculou-se o erro inerente ao volume aproximado, com valor 3,45%. Na tabela 2.1 observa-se parâmetros retirados de ambas as modelações, sendo que através da equação 2.2, onde m é o valor da massa do sistema, ρ a sua densidade (aço 316L [52] neste caso) e V o seu volume, retira-se a massa de toda a montagem modelada.

$$Error_{volume\ approximation} = 100 - \frac{Volume_{real\ modelation}}{Volume_{approximated\ modelation}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$m = V \times \rho \quad (2.2)$$

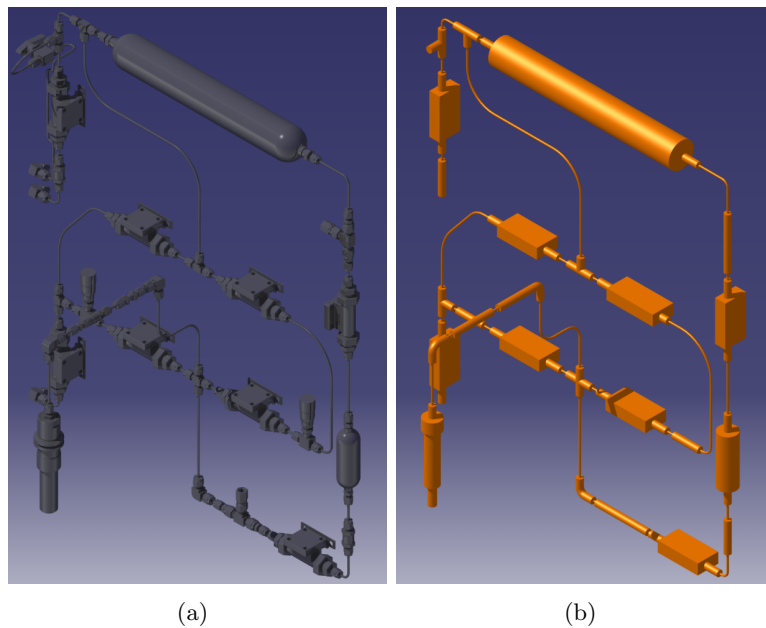


Figura 2.2: (a) Sistema modelado real. (b) Sistema modelado aproximado.

Tabela 2.1: Parâmetros das modelações

Parâmetros	Modelação real	Modelação aproximada
Volume m^3	9,026E-4	8,715E-4
Densidade $kg.m^3$	7800	7800
Massa kg	7,09	6,85

2.3 Simulação numérica

Uma simulação é uma imitação de um processo que ocorre no mundo real. A simulação envolve a criação de uma história artificial de um sistema, e a observação dessa mesma história para a criação de um modelo fiel a todas as características da operação do sistema real em estudo. A simulação é um sistema indispensável para grande parte dos problemas do mundo real. A simulação é utilizada para descrever e analisar o comportamento de determinado sistema, possibilitando assim o melhoramento desse mesmo sistema real [53]. Um exemplo de um resultado de uma simulação numérica pode ser observado na figura 2.3.

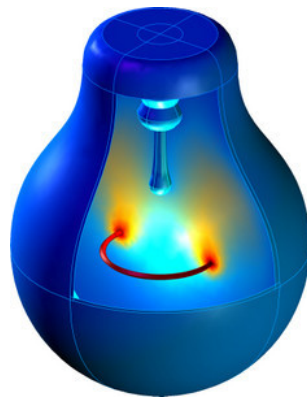


Figura 2.3: Exemplo de convecção livre numa lâmpada.[54]

2.3.1 Vantagens e desvantagens

A simulação numérica oferece diversas vantagens, algumas das quais são enumeradas a seguir. [53]

- Possibilidade de testar cada aspecto de uma alteração proposta ou adicionada sem comprometer recursos para a sua aquisição.
- Compressão e expansão do tempo, o que permite acelerar ou desacelerar algum fenómeno para que seja feita uma análise exaustiva ao mesmo.
- A ocorrência de certo fenómeno num sistema real leva à procura de uma resposta da sua existência, resposta essa que pode ser dada pela análise detalhada de uma simulação fiel ao sistema em análise.
- Quando um modelo numérico é válido, é possível explorar novas regras, procedimentos operacionais, e métodos sem ser necessário o consumo de recursos para experimentar os mesmos num modelo real.

- A simulação permite uma melhor compreensão das interacções entre as variáveis que compõe um sistema real muito complexo¹.
- As causas de atraso num determinado processo de trabalho, informação, material ou outros processos podem ser detectadas através de uma simulação numérica.
- A utilização de simulação numérica para apresentar alterações ao formato de determinado processo ou sistema possibilita a criação de uma opinião objectiva.
- A simulação pode ser utilizada para especificar requerimentos para o formato de um sistema.

As desvantagens da simulação numérica incluem os seguintes pontos. [53]

- Dois métodos de modelação semelhantes podem não traduzir resultados idênticos.
- A interpretação dos resultados da simulação quando transitados para o sistema real podem ser difíceis de concretizar.
- A modelação do sistema real e posterior análise através de uma simulação numérica pode utilizar tempo e recursos num processo que se pode revelar inconclusivo, logo não é suficiente para a tarefa desejada.
- A simulação numérica é normalmente usada onde uma solução analítica é possível, pelo que a utilização desta ferramenta pode ser inapropriada.

Recorrendo a um software comercial de simulação numérica, COMSOL Multiphysics v3.5, foram realizadas três simulações, conforme mencionadas nas seguintes secções.

2.3.2 Simulação com transferência de calor por condução, convecção e radiação

A ideia com esta simulação passa por averiguar até que ponto existe influência por parte da temperatura do forno em todo o sistema. A análise também tem como objectivo compreender o comportamento do sistema quando exposto a ar à temperatura ambiente, sem qualquer isolamento a minimizar eventuais oscilações que possam ocorrer na sala não climatizada.

Assumindo uma temperatura ambiente de 20°C, uma pressão de gás (Hidrogénio) no interior do sistema de 8 *bar*, e temperatura de trabalho do forno de 400°C, estabelece-se o ponto de simulação inicial. A vasta livraria de materiais existente no software COMSOL permite uma rápida integração dos mesmos na simulação, tomando como parâmetro extra o coeficiente de transferência de calor do ar $10W/(m^2K)$ [55] e a emissividade da superfície do aço 316L com

¹A organização de certos procedimentos é tão complexa que é impossível considerar todas as interacções que ocorrem no mesmo lugar num determinado momento, na realidade.

valor de 0,5 [56]. A variação da condutividade térmica do aço 316L e do hidrogénio em função da temperatura está expressa nas figuras 2.4 e 2.5 respectivamente.

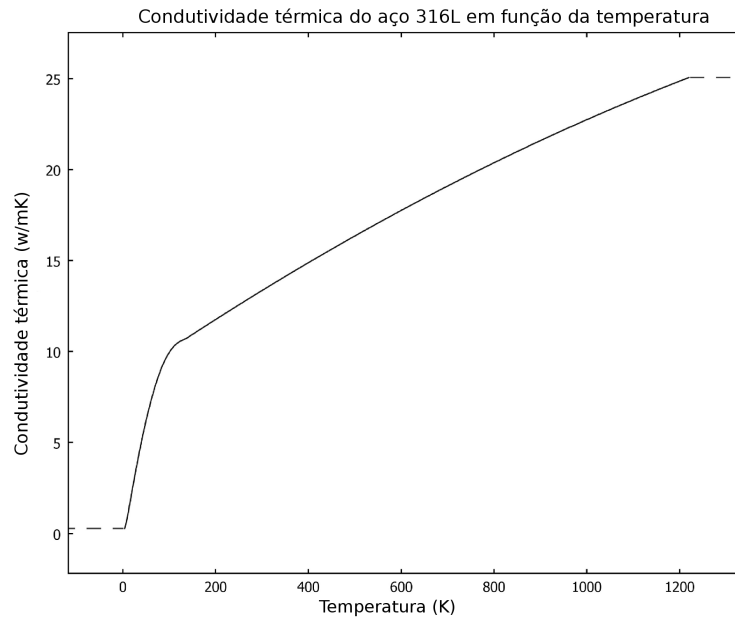


Figura 2.4: Condutividade térmica Aço 316L.

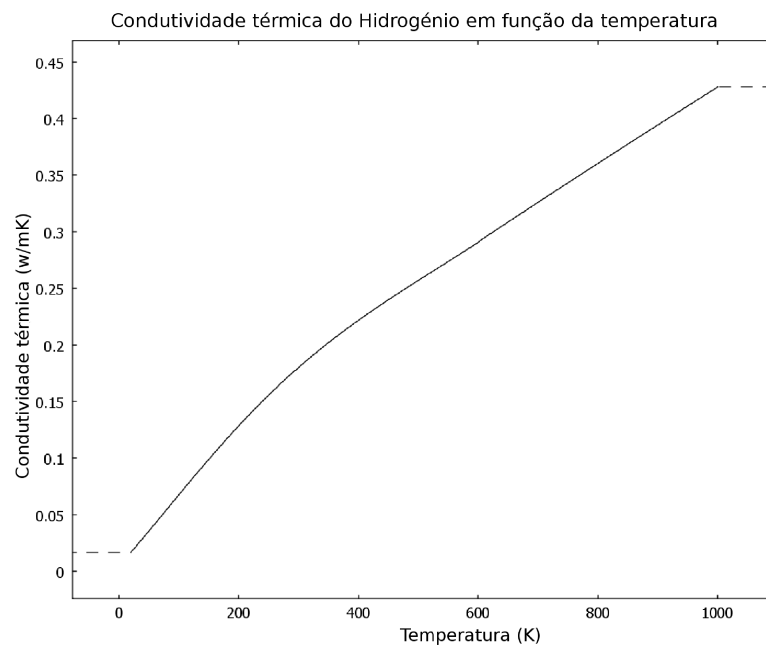


Figura 2.5: Condutividade térmica hidrogénio.

Utilizando uma malha tetraédrica adaptativa, uma vez que a geometria do sistema em análise assim o requer, devido à grande diferença de amplitude no que diz respeito ao tamanho das superfícies, obteve-se uma malha com 578453 elementos e com 835153 graus de liberdade, tabela 2.2, figura 2.6.

Tabela 2.2: Propriedades de malha obtida do COMSOL

Parâmetro	Valor
N.º de graus de liberdade	835153
N.º de pontos de malha	110505
N.º de elementos	578453
Qualidade mínima do elemento	7,08E-6

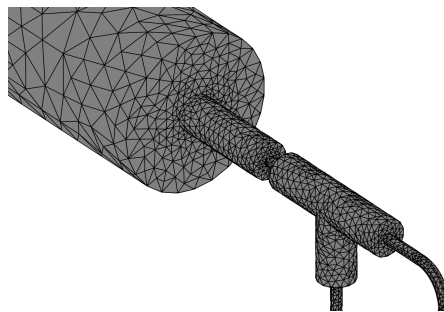


Figura 2.6: Exemplo da malha tetraédrica adaptativa.

2.3.3 Simulação com transferência de calor por radiação e convecção para uma descarga de gás

Um parâmetro importante para a análise do circuito é a influência da libertação do gás em estudo, por parte da amostra, a temperaturas diferentes da temperatura ambiente, aquando o processo de desabsorção.

Conforme o esquema de libertação de gás, presente na figura 2.7 (a), o circuito percorrido pelo gás em estudo pode ser simplificado, para fins de simulação, como pode ser visto na figura 2.7 (b).

Assumindo uma temperatura ambiente de 20°C, uma pressão de gás (Hidrogénio) no interior da câmara da amostra de 8bar, um vácuo no interior da câmara de recepção, e temperatura de trabalho do forno de 400°C, estabelece-se o ponto de simulação inicial. Mais uma vez, a vasta livreria de materiais existente no software COMSOL permite uma rápida integração dos mesmos na simulação, tomando como parâmetro extra o coeficiente de transferência de calor do ar 10W/(m².K) [55] e a emissividade da superfície do aço 316L com valor de 0,5 [56].

Recorrendo a uma malha tetraédrica adaptativa, obteve-se um sistema com 44212 elementos de malha e com 381382 graus de liberdade, tabela 2.3.

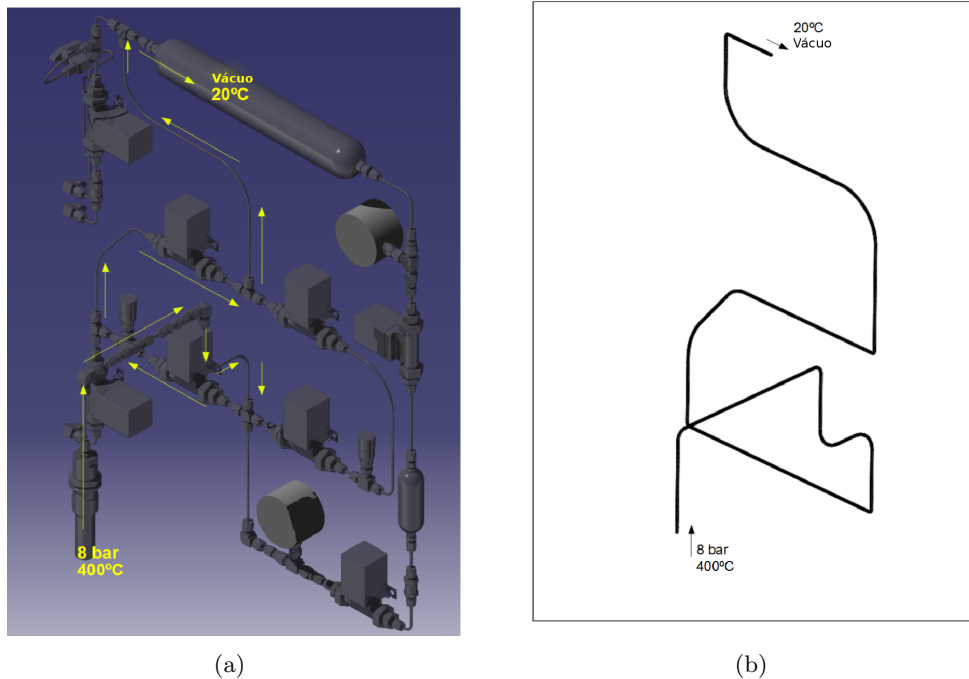


Figura 2.7: (a) Esquema do percurso do gás da câmara da amostra para o reservatório em vácuo. (b) Esquema do percurso do gás da câmara da amostra para o reservatório em vácuo utilizado na simulação.

Tabela 2.3: Propriedades de malha obtida no COMSOL

Parâmetro	Valor
N.º de graus de liberdade	381382
N.º de pontos de malha	16210
N.º de elementos	44212
Qualidade mínima do elemento	0,0256

2.3.4 Simulação com transferência de calor por condução para o isolamento

Com vista a uma possível solução para o facto da não existência de uma barreira entre o sistema e o ambiente que o rodeia, com especial importância para os locais onde são retiradas leituras de equipamento, foi pensada uma análise numérica em que além de uma folha de alumínio de $2mm$, se utiliza uma espessura de espuma de poliuretano de no mínimo $20mm$, figura 2.10. A variação da condutividade térmica do alumínio e do poliuretano em função da temperatura está expressa na figura 2.8 e 2.9 respectivamente.

Assumindo, para a fase de aquecimento, uma temperatura ambiente inicial de $26,1^{\circ}\text{C}$, e temperatura ambiente final de $24,8^{\circ}\text{C}$. Para a fase de arrefecimento, considerando a temperatura ambiente inicial de $22,9^{\circ}\text{C}$, e a temperatura ambiente final de $22,4^{\circ}\text{C}$, estabelece-se assim, o ponto inicial de simulação para ambos os casos. Com a livreria de materiais existente no software COMSOL, o único parâmetro extra necessário será o coeficiente de transferência de calor do ar, $10\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$ [55].

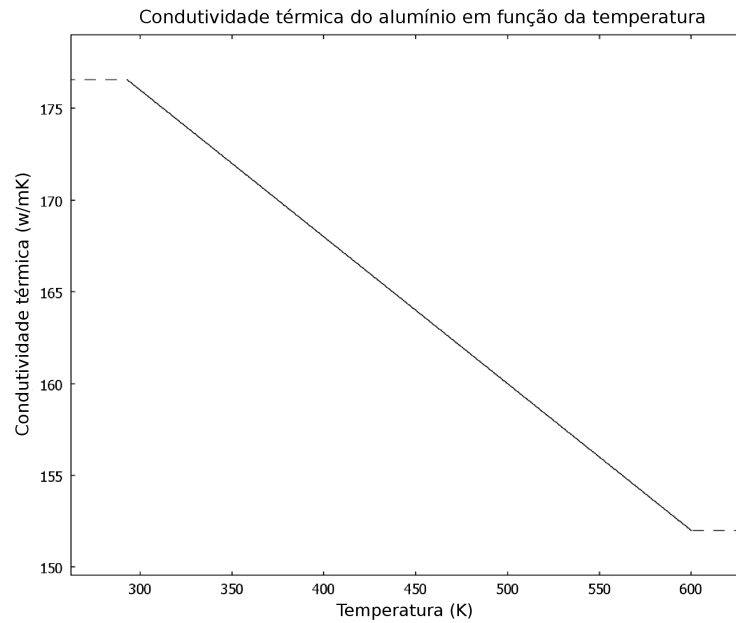


Figura 2.8: Condutividade térmica Alumínio.

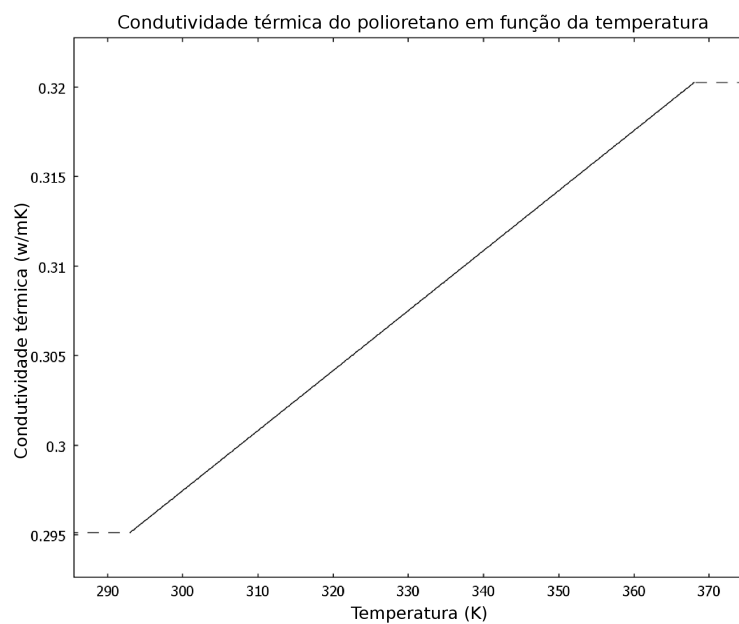


Figura 2.9: Condutividade térmica Poliuretano.

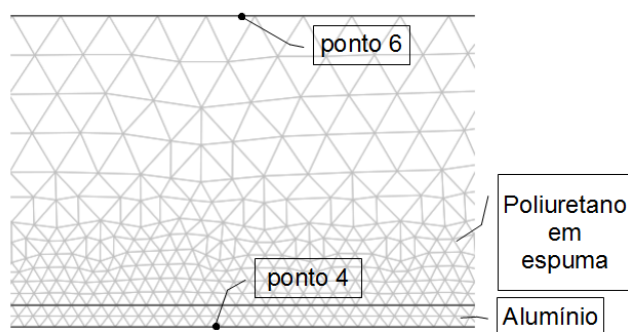


Figura 2.10: Esquema da posição dos pontos de estudo de temperatura.

Capítulo 3

Projecto

Neste Capítulo é descrito com detalhe a disposição do circuito e das secções que o constituem. O método de funcionamento, quer para o ensaio de absorção, quer para o ensaio de desabsorção encontra-se explicado também neste Capítulo. Ainda no âmbito do funcionamento, o conhecimento do volume de cada secção é importante para a quantificação de hidrogénio em cada processo, encontrando-se neste Capítulo a descrição do cálculo do volume de cada secção. O software desenvolvido em Labview tem o seu funcionamento descrito no final do presente Capítulo.

3.1 Circuito e suas secções

Todo o circuito representado na figura 3.1 foi preparado para, utilizando o método volumétrico, seja possível o estudo da cinética de armazenamento de hidrogénio em diversos materiais.

Do circuito, fazem parte diversos componentes, tais como dois reservatórios (RC e SC), oito electroválvulas (V1 a V8), duas válvulas redutoras de caudal, um forno tubular horizontal e uma bomba de vácuo.

Conforme se pode observar na figura 3.1, existem três secções importantes para o funcionamento do sistema. Todo o circuito está dimensionado para possibilitar a quantificação de hidrogénio absorvido ou desabsorvido, através do conhecimento do volume do sistema, e das leituras da pressão e da temperatura. A existência de gradiente térmico entre a câmara da amostra (SC) e o manómetro M2 não é de todo considerado, uma vez que a real quantidade de hidrogénio envolvido no processo é monitorizado através do manómetro M1, do volume da secção 1 e da temperatura do reservatório (RC) presente nesta secção.

Mais uma vez é de salientar que todo o sistema está projectado de acordo com os princípios que permitem a caracterização do material em estudo, estabelecendo a sua cinética de armazenamento.

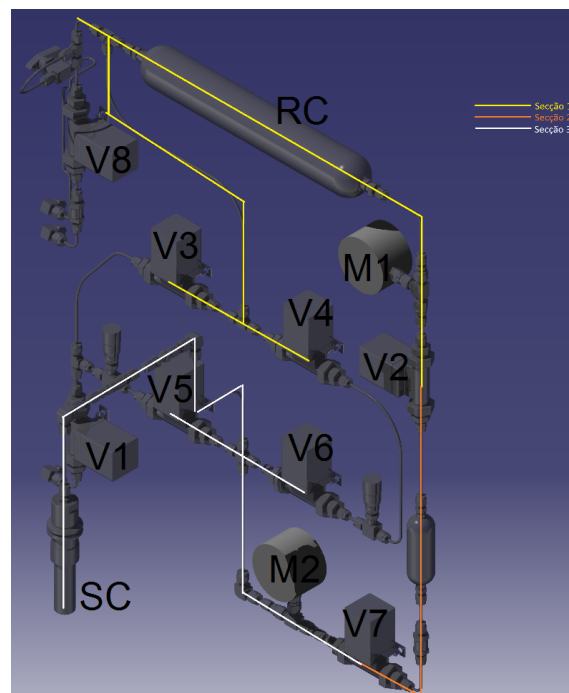


Figura 3.1: Representação do circuito, com legenda para os componentes e secções mais importantes.

Na figura 3.2 (a) é apresentada a fixação aplicada para o termopar, acoplado ao reservatório presente na secção 1. Na figura 3.2 (b) é apresentada uma fotografia do isolamento de espuma de poliuretano aplicado, com espessura mínima de 20 *mm*. O equipamento desenvolvido é apresentado na figura 3.2 (c).

3.1.1 Secção 1

A secção 1, tem uma importância elevada no funcionamento do equipamento, pois é aqui que reside a necessidade de quantificar as quantidades de hidrogénio, quer fornecidas à secção da amostra durante o processo de absorção, quer as quantidades recebidas da secção da amostra no decorrer do processo de desabsorção. A pressão desta secção é conhecida através do manómetro (M1) aqui colocado, o seu volume encontra-se quantificado e a temperatura é monitorizada continuamente.

3.1.2 Secção 2

A secção 2 é determinante no processo de iniciar a absorção, sendo que é esta secção que fornece a pressão de teste, sendo esta pressão utilizada para todo o ensaio realizado. O seu volume é conhecido com rigor.

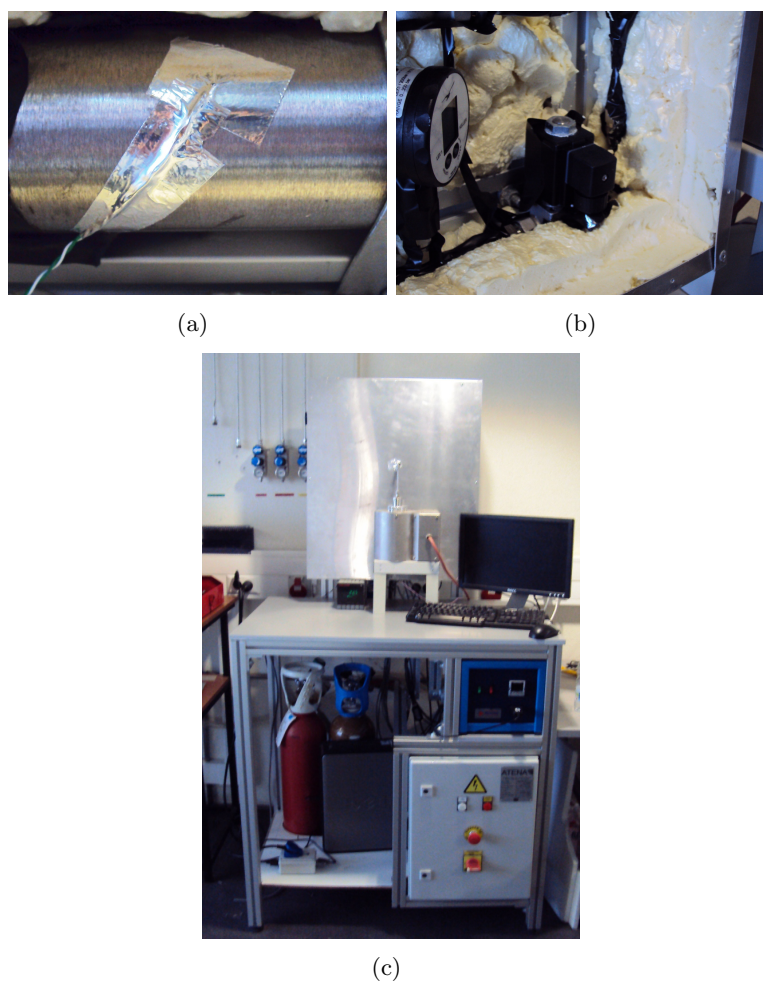


Figura 3.2: (a) Detalhe da fixação do termopar ao reservatório presente na secção 1. (b) Detalhe para o isolamento aplicado, com aplicação de um mínimo de 20 *mm* de poliuretano em espuma. (c) Equipamento desenvolvido.

3.1.3 Secção 3

É na secção 3 que está situada a câmara da amostra, onde é colocado o material a estudar. O controlador PID, o qual controla o forno, é fundamental no estabelecimento da temperatura de teste. O manómetro M2 aqui presente tem como fim a leitura da pressão de teste inicial e posterior decréscimo desta aquando a absorção, ou aumento aquando a desabsorção.

3.2 Método de funcionamento

As especificações e metodologia empregue quer na absorção quer na desabsorção de hidrogénio encontra-se descrita nas duas secções seguintes.

3.2.1 Absorção de hidrogénio

O armazenamento dá-se com entrada de hidrogénio na rede metálica do material em estudo (no caso de absorção).

- A secção 2 é colocada em vácuo com o objectivo de limpar qualquer impureza presente no sistema e para definir o ponto de referencia para o cálculo da concentração, 10^{-3} bar e 0 wt.% H_2 .
- Proceda-se à introdução de hidrogénio nas secções 1 e 2 a uma pressão superior à pretendida para o estudo.
- A secção 2 é expandida para a secção 3. Esta expansão é feita abrindo-se a válvula V7 por breves instantes, durante cerca de um segundo, que permitirá colocar uma determinada quantidade de hidrogénio na secção 3 a uma determinada pressão inferior à da secção 1. Com a entrada de hidrogénio na secção 1, inicia-se de imediato a absorção por parte do material, traduzida numa redução da pressão na secção 3, pelo que se revela de importância a rapidez do fecho da válvula V7. O valor de pressão da secção 3 no momento exactamente a seguir à abertura da válvula V7 é registado, P_{camara} .
- É definido um valor de $\Delta P = 5\% \times P_{camara}$ que determina o intervalo de pressão ao fim do qual é necessário haver nova injeção de hidrogénio na câmara da amostra.
- Uma vez que o hidrogénio está continuamente a ser absorvido pelo material, a pressão na secção 3 encontra-se a diminuir. Quando a pressão da secção 3 iguala o valor $P_{camara} - \Delta P$, as válvulas V4 e V6 são abertas, introduzindo-se uma quantidade de hidrogénio na secção 3 até ser atingido o valor de pressão $P_{camara} + \Delta P$. Este processo é repetido consecutivamente, efectuando a cinética, até ser atingido o estado de equilíbrio com saturação do material.

3.2.2 Desabsorção de hidrogénio

A libertação de hidrogénio dá-se com a descarga de hidrogénio por parte do material, também por diferença de pressão.

- Numa primeira fase, a amostra encontra-se em equilíbrio na Secção 3. A Secção 1 encontra-se sob condições de vácuo.
- O processo é activado com a abertura das válvulas V3 e V5 por breves instantes, o que incute um novo estado de equilíbrio na Secção 3. A pressão P_{eq} é registada. Este novo estado de equilíbrio corresponde a uma pressão inferior (pela acção de vácuo), que fará com que o material inicie a libertação de hidrogénio anteriormente armazenado.

- A libertação de hidrogénio pelo material faz com que a pressão da Secção 3 aumente. Quando o aumento de pressão atinge o valor de $P_{eq} + \Delta P$ (com $\Delta P = 5\% \times P_{eq}$), as válvulas V3 e V5 são novamente abertas retirando o hidrogénio desabsorvido da Secção 3 para a Secção 1, até a pressão da secção 3 atingir o valor $P_{eq} - \Delta P$.
- O processo repete-se até todo o hidrogénio ser retirado da amostra.

3.3 Quantificação dos volumes

Devido à inerente dependência do conhecimento da pressão, temperatura e do volume para o cálculo do verdadeiro número de moles de hidrogénio, torna-se fundamental quantificar o volume de todas as secções que perfazem o sistema dimensionado, sendo que o conhecimento destes volumes é de extrema importância para a aplicação do método volumétrico.

A quantidade de hidrogénio absorvida/libertada é quantificada maioritariamente pelas secções 1 e 3.

3.3.1 Secção 2

Constituída por um cilindro de 30cm^3 , a secção 2, figura 3.3, contém no seu volume a capacidade das tubagens e do volume morto das válvulas.

De maneira a quantificar o volume desta secção, tendo em vista a utilização do seu valor no cálculo dos volumes de outras secções, foi necessário um procedimento usando uma balança e uma seringa. As operações realizadas foram as seguintes:

1. A massa da secção 2 em vazio foi quantificada
2. À temperatura de 25°C , com o auxílio da seringa foi preenchido o volume da secção com água destilada.
3. Quantificou-se a massa total.
4. Através da utilização da equação 3.1 quantificou-se o volume preenchido com água uma vez sabendo a massa e densidade da água.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3.1)$$

Os volumes das secções remanescentes que compõem o sistema, podem ser determinados através do conhecimento do volume da secção 2.

Sendo que o Hélio se aproxima muito em comportamento a um gás ideal para pressões entre 0 a 10 bar e temperatura ambiente, é possível a utilização da equação dos gases perfeitos, equação 4.2, para obter o volume anterior V_i e posterior V_f à expansão do Hélio, sendo que o volume final se obtém pela equação 3.3. O princípio de cálculo dos volumes remanescentes, prende-se na não variação da quantidade de Hélio, presente no sistema onde pressão e volume são conhecidos, durante a passagem para um sistema onde pressão é conhecida.

$$P \times V = n \times R \times T \quad (3.2)$$

$$V_f = \frac{V_i \times P_i}{P_f} \quad (3.3)$$

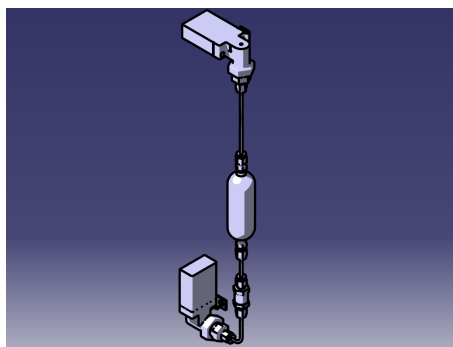


Figura 3.3: Ilustração da secção 2.

3.3.2 Secção 1

Como referido anteriormente, a secção 1, figura 3.4, é de extrema importância para quantificar o número de moles de Hidrogénio presentes no sistema. Uma vez conhecido o volume da secção 2, perfaz-se as secções 1 e 2 com Hélio (daqui resulta o conhecimento da pressão P_i da equação 3.3 através do manómetro M1), procedendo-se de seguida ao vácuo da secção 1. Com a abertura da válvula V_2 dá-se a expansão para um volume incógnito (volume da secção 1 mais secção 2), a uma pressão conhecida P_f . Da secção 2 conhece-se o volume inicial V_i e através da equação 3.3 determina-se o volume da secção 1, volume final, V_f menos o volume da secção 2.

3.3.3 Secção 3

Conforme foi já mencionado, juntamente com a secção 1, a secção 3, figura 3.5, também se revela importante no que diz respeito à quantidade de Hidrogénio presente no sistema.

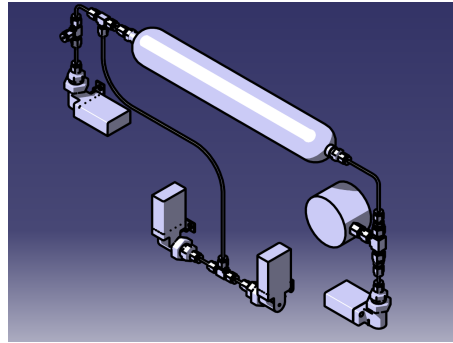


Figura 3.4: Ilustração da secção 1.

Partindo da pressão registada aquando a expansão referida em Secção 1 como pressão inicial, P_i na equação 3.3, e como volume inicial, V_i na equação 3.3, o volume da secção 1 mais o volume da secção 2, abre-se a válvula 7 originando uma nova expansão, com leituras de pressões iguais nos manómetros M1 e M2, P_f na equação 3.3. Com apenas uma incógnita restante utilizando a equação 3.3 calcula-se o volume da secção 3 subtraindo o volume da secção 1 e secção 2 ao volume final, V_f .

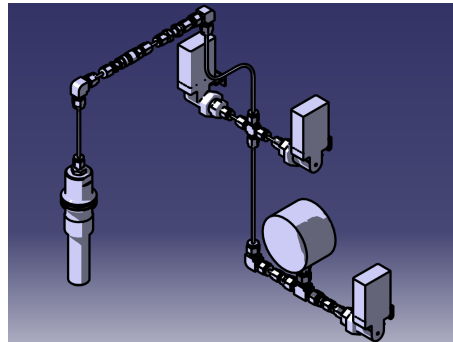


Figura 3.5: Ilustração da secção 3.

3.3.4 Secção 4

A secção 4, figura 3.6, é apenas um ponto de passagem de hidrogénio entre a secção 1 e secção 3. A pressão após a expansão em Secção 3 passa a pressão inicial, P_i na equação 3.3 e o volume inicial V_i tem a sua origem na soma dos volumes das secções 1, 2 e 3. Através de uma nova expansão e leitura do novo valor de pressão em M2 calcula-se o volume da secção 4 da subtração ao volume final V_f obtido da equação 3.3 dos volumes das secções 1, 2 e 3.

Secção 5

Em sintonia com o que foi referido na secção 3.3.4, a secção 5, figura 3.7, é utilizada para vácuo do sistema e para ponto de passagem da secção 3 para a secção 1 na desabsorção.

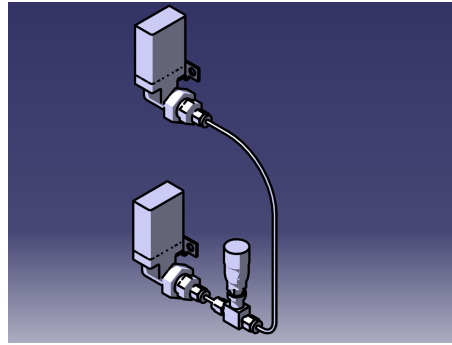


Figura 3.6: Ilustração da secção 4.

De uma nova expansão resulta uma nova leitura de pressão final (P_f) em M2, sendo que o somatório dos volumes já conhecidos (secções 1, 2, 3 e 4) perfaz o volume inicial da equação 3.3, V_i . O valor da última incógnita necessária ao cálculo do volume final V_f surge da pressão final P_f determinado em Secção 4 sendo agora a pressão inicial, P_i da equação 3.3. O volume da secção 3 obtém-se da subtracção dos volumes das secções 1, 2, 3 e 4 ao volume final V_f da equação 3.3.

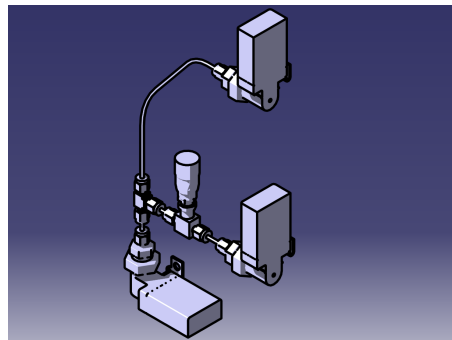


Figura 3.7: Ilustração da secção 5.

Resumo da quantificação de secções e seu valor

Na tabela 3.1 são apresentadas as equações que permitem a quantificação das secções, e seus valores.

Tabela 3.1: Equações utilizadas no cálculo dos volumes

Secção	Equações utilizadas	Volume calculado (cm^3)
Secção 2	$V_2 = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$	$V_2 = 36,75$
Secção 1	$P_1 V_1 = P_{1,2} V_{1,2}$	$V_1 = 328,27$
Secção 3	$P_{1,2} V_{1,2} = P_{1,2,3} V_{1,2,3}$	$V_3 = 23,45$
Secção 4	$P_{1,2,3} V_{1,2,3} = P_{1,2,3,4} V_{1,2,3,4}$	$V_4 = 5,90$
Secção 5	$P_{1,2,3,4} V_{1,2,3,4} = P_{1,2,3,4,5} V_{1,2,3,4,5}$	$V_5 = 13,20$

3.4 Escolha de equipamentos

Tendo em conta que o real conhecimento da temperatura do reservatório é de extrema importância para medir o número de moles de hidrogénio existente neste, é fundamental uma solução que a permita quantificar com rigor.

Uma vez que o controlo da temperatura de todo o sistema pode vir a ser realizado, foi pensada uma solução, que não só sirva o interesse mencionado no parágrafo anterior, como também preencha o requisito de controlador.

A capacidade de medir a temperatura com precisão é conseguida através da conciliação de um controlador Eurotherm 902, figura 3.8, e de um termopar do tipo K (LABFACILITY Z2-K-1M), com diâmetro de 1,3 mm e comprimento de 1 m, figura 3.9. A temperatura de trabalho deste sistema está situada no intervalo de -75°C a $+250^{\circ}\text{C}$. A comunicação deste equipamento com o computador é conseguida através da porta RS 232.

Para o isolamento do aparato, foi seleccionado uma espuma de poliuretano da marca *Sista Schiumofix PF100* cujas propriedades se encontram na tabela 3.2. Tanto o valor de condutividade térmica (0.039 W/mK) como o intervalo de temperatura de utilização (-40°C a $+100^{\circ}\text{C}$) fazem desta escolha uma solução aceitável.

Tabela 3.2: Propriedades da espuma de poliuretano *Sista Schiumofix PF100*

Cor	amarelada
Isolamento térmico	0.039 W/mK
Isolamento acústico	59 dB junta de 10 mm
Apto a ser cortado	12 a 15 minutos
Pronto para carga (cordão de diâmetro 20 mm)	amarelada
Temperatura de utilização	-40 a $+100^{\circ}\text{C}$
Temperatura de aplicação	$+5$ a $+30^{\circ}\text{C}$



Figura 3.8: Controlador Eurotherm 902.



Figura 3.9: Termopar do tipo K, da LABFACILITY.

3.5 Software desenvolvido

O desenvolvimento de um software capaz de permitir um interface entre utilizador e equipamento é um ponto fulcral. A capacidade de execução do mesmo por parte do utilizador deve ser facilitada, pelo que procedimentos como vácuo, activação do material, estudos da cinética de absorção e desabsorção devem ser possíveis.

Para monitorização e controlo de todo o circuito, foi implementada uma aplicação em Labview.

Nesta secção os procedimentos a nível de software, quer automáticos quer manuais, são descritos com rigor. São apresentados histogramas do procedimento automático do software, interpolados com intervenções manuais do utilizador. A numeração das válvulas e dos manómetros presente nesta secção, podem ser observadas no layout do procedimento manual, na figura 3.10.

O software está protegido contra sobre pressão (pressão maior do que 100bar , limite físico de trabalho do material utilizado), pelo que na ocorrência desta, todo o sistema é bloqueado.

O PID do forno é controlado automaticamente na activação, pelo que em todos os outros casos existe e é necessária a utilização de um software de interface com o mesmo também implementado em Labview e descrito a seguir.

No procedimento de absorção e desabsorção os dados são guardados num ficheiro de dados num local a especificar pelo utilizador.

3.5.1 Modo manual

Conforme pode ser observado na figura 3.10, neste modo o operador é livre de activar/desactivar as válvulas e a bomba de vácuo presentes no sistema. Os manómetros M1 e M2 são continuamente monitorizados.

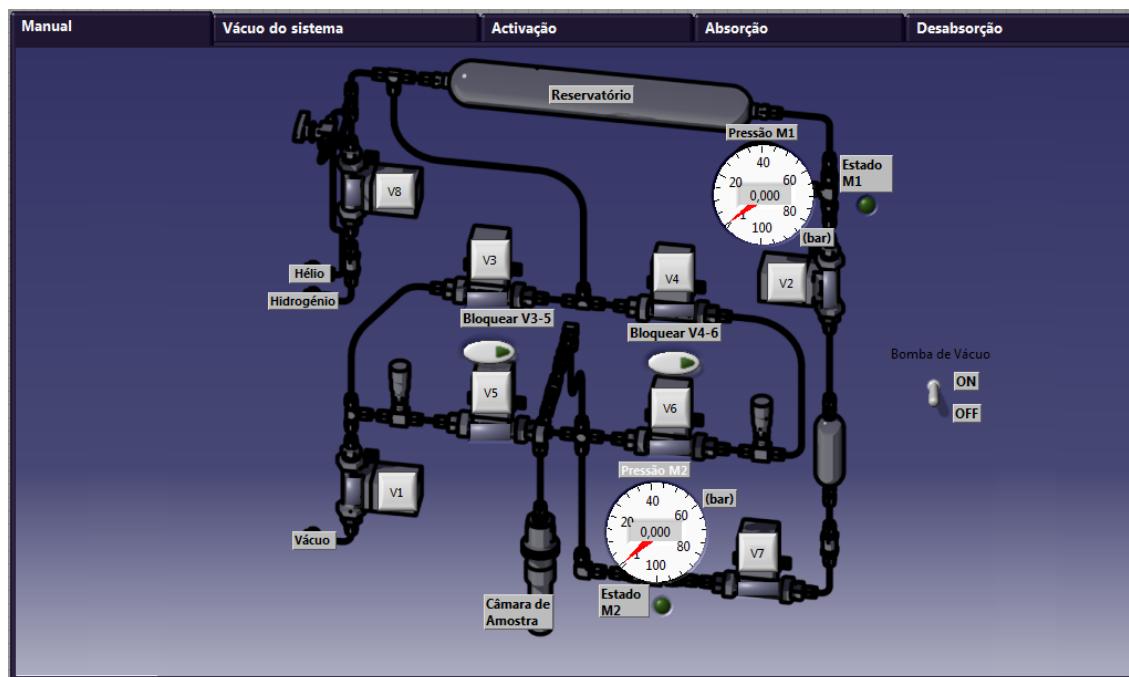


Figura 3.10: Ilustração da página do modo manual.

3.5.2 Vácuo

A realização de um ciclo de vácuo permite que o sistema fique livre de impurezas. O layout da aplicação é apresentada na figura 3.11.

O utilizador deve apenas pressionar o botão "Iniciar Vácuo", podendo este ser cancelado através do botão "PARAR VÁCUO". O estado das válvulas é monitorizado por led's e a pressão do manómetro M2 é também apresentada.

Sequência do procedimento de Vácuo do sistema

1. Botão iniciar vácuo
2. Liga bomba de vácuo
3. Abre válvula V1
4. Espera 4 segundos

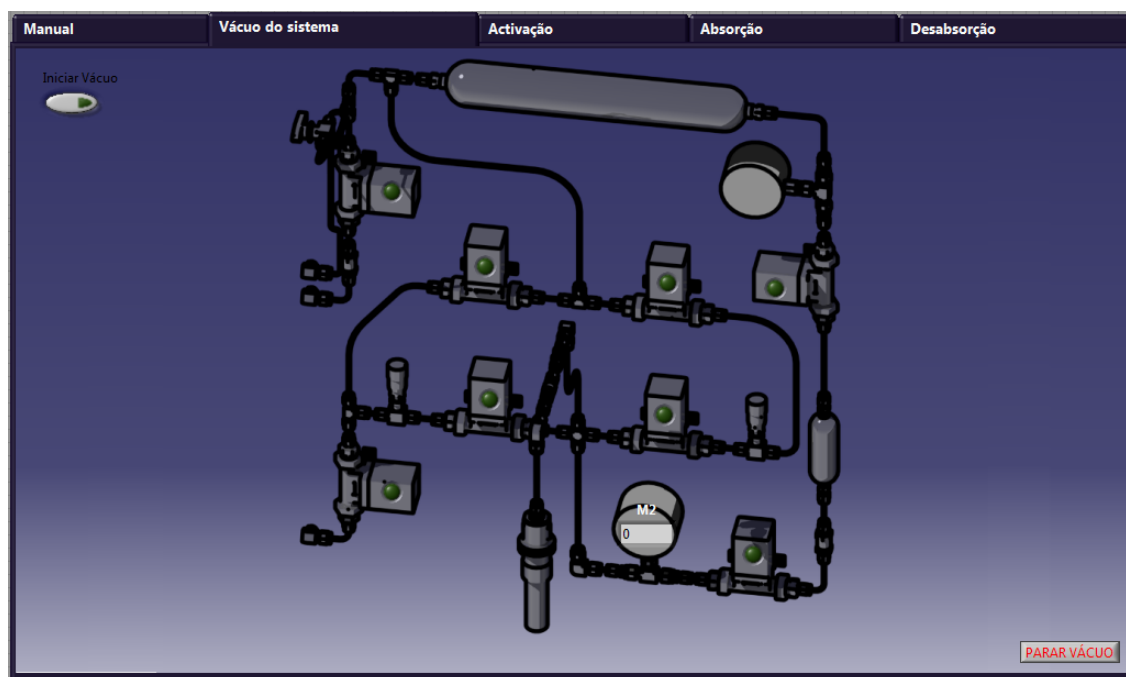


Figura 3.11: Ilustração da página de vácuo.

5. Abre válvula V5
6. Espera 4 segundos
7. Abre válvula V7
8. Espera 4 segundos
9. Fecha válvula V7
10. Abre válvula V2
11. Lê valor de M1, caso este seja maior que 10 bar, fecha V2, e volta ao passo anterior
12. Abre válvulas V3, V4, V6 e V7
13. Espera que M2 registre um valor de $1E^{-3}$
14. Fecha válvulas V1, V2, V3, V4, V5, V6, e V7
15. AVISO - Vácuo concluído

3.5.3 Activação

A utilização do procedimento de activação é necessário aquando a utilização de uma nova amostra de um material. Conforme pode ser observado na figura 3.12, o utilizador deve pressionar o botão "Iniciar activação".

Aquando a passagem do forno a estado desligado, e assim que a temperatura apresentada pelo seu mostrador seja igual à ambiente, o utilizador deve pressionar o botão "Forno a temperatura ambiente?". O ciclo de activação repete-se quantas vezes o utilizador quiser, bastando para isso pressionar de novo "Iniciar activação".

Conforme foi referido anteriormente neste procedimento o forno é controlado automaticamente.

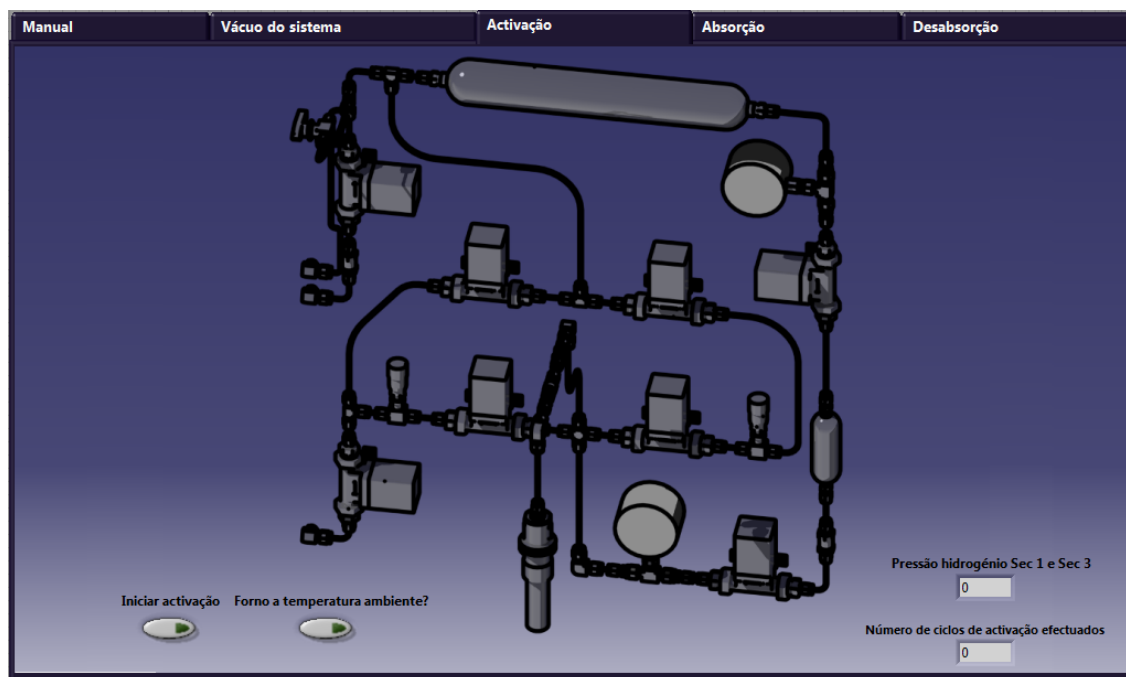


Figura 3.12: Ilustração da página de activação.

Sequência do procedimento de Activação

1. Botão Iniciar activação
2. Inicia o forno, esperando que este atinja 100
3. Liga bomba de vácuo
4. Abre válvula V1, espera 1 segundo
5. Abre válvula V3, espera 1 segundo
6. Abre válvula V7, espera 1 segundo
7. Abre válvulas V2, V4 e V6
8. Espera que M2 registre um valor de $1E^{-3}$

9. Fecha válvulas V1, V2, V3, V4, V6 e V7
10. Aguarda uma hora em vácuo
11. Abre válvulas V4, V6 e V8
12. MENSAGEM - Introduzir no mínimo 35 bar de hidrogénio
13. Fecha válvula V8
14. Regista valor Pressão hidrogénio Sec 1 e Sec 3, espera 4 segundos
15. Fecha válvulas V4 e V6
16. Aguarda uma hora em hidrogénio à pressão de $35bar$
17. Coloca o forno no estado desligado
18. Botão Forno à temperatura ambiente?
19. Liga bomba de vácuo
20. Abre válvula V1, espera 1 segundo
21. Abre válvula V7, espera 1 segundo
22. Abre válvulas V2, V3 e V4, espera 1 segundo
23. Espera que M2 registe um valor de $1E^{-3}$
24. Fecha válvulas V1, V2, V3, V4 e V7
25. Número de ciclos de activação efectuados = Número de ciclos de activação efectuados + 1
26. AVISO - Activação terminada.

3.5.4 Absorção

Previamente ao procedimento de absorção, o utilizador necessita de utilizar a aplicação do forno para efectuar o seu controle e colocar o regulador de pressão ligeiramente acima da pressão desejada de absorção.

O utilizador necessita de definir o tempo máximo de absorção desejável e a pressão desejada de absorção (de notar que a pressão efectiva de absorção vai ser menor do que a desejada).

O processo inicia-se ao premir o botão "Iniciar Absorção", podendo se cancelado no botão "PARAR ABSORÇÃO" ou parado antes de atingido o tempo máximo através do botão "Finalizar Absorção".

Na figura 3.13, é apresentado o layout do procedimento. O estado das válvulas é monitorizado por led's, e o valor de pressão dos manômetros é apresentado. Assim que o tempo máximo de absorção é atingido, surge um led de aviso. Todos os dados de relevo são guardados num ficheiro de dados definido pelo utilizador e apresentados em três gráficos.

O número de moles envolvida no processo é calculado por diferencial entre a quantidade inicial e final no reservatório.

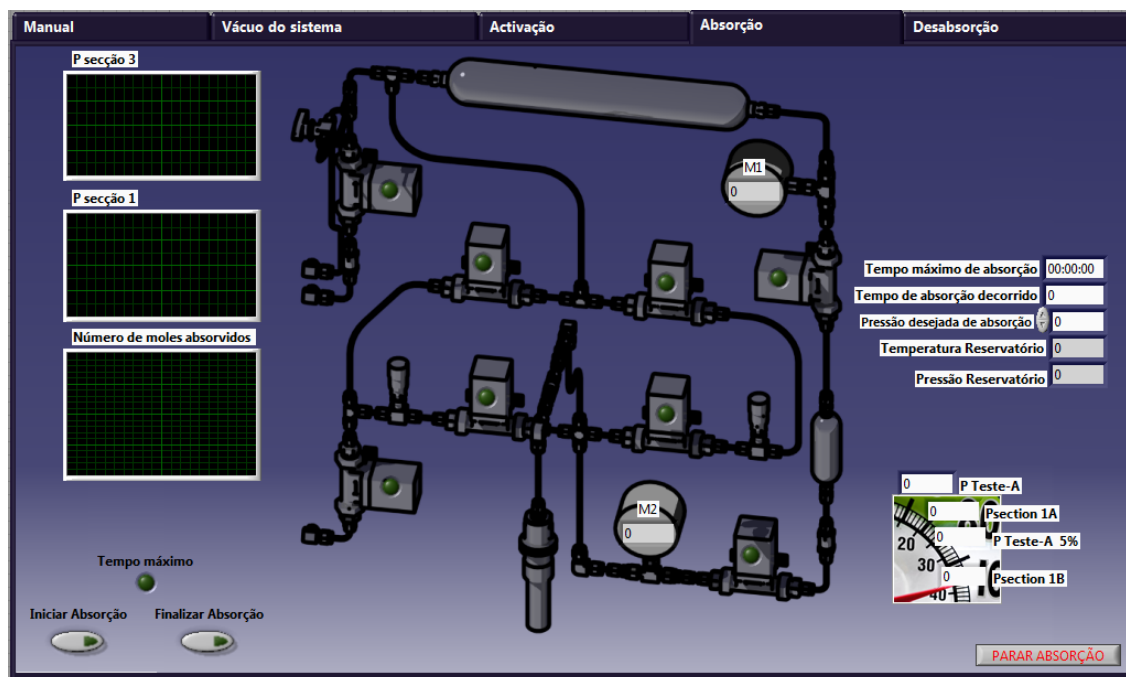


Figura 3.13: Ilustração da página de absorção.

Sequência do procedimento Absorção

1. Botão Iniciar absorção
2. Abre válvulas V2, V4 e V8
3. Colocar pressão desejada para a absorção
4. Fecha válvula V8, espera 1 segundo
5. Lê pressão em M1 e temperatura no reservatório
6. Fecha válvulas V2 e V4
7. Abre válvula V7, espera 1 segundo
8. Fecha válvula V7

9. Lê valor de $M2$ ($P_{teste-A}$) e $M1$ ($P_{teste-1A}$) e calcula $\Delta P = 0,05P_{testeA}$
10. Inicia gráficos 1, 2 e 3:
 - (a) y - pressão em M1; x - tempo decorrido;
 - (b) y - pressão em M2; x - tempo decorrido;
 - (c) y - número de moles absorvidos; x - tempo decorrido;
11. Quando $P_{M2} = P_{teste-A} - \Delta P$ abre válvulas V4 e V6
12. Quando $P_{M2} = P_{teste-A} + \Delta P$ fecha válvulas V4 e V6
13. Lê pressão em M1 e temperatura no reservatório
14. Executa últimos quatro passos até o tempo igualar o definido pelo utilizador ou Botão Finalizar Absorção
15. Abre válvulas V4 e V6
16. Quando $P_{M2} = P_{teste-A} + \Delta P$ fecha válvulas V4 e V6
17. Lê pressão em M1 e temperatura no reservatório
18. MENSAGEM - Absorção concluída

3.5.5 Desabsorção

Tal como no processo de absorção, o utilizador necessita de utilizar a aplicação do forno para efectuar o seu controle.

O utilizador necessita de definir o tempo máximo de desabsorção desejável e a pressão desejada de desabsorção (deve ser inferior à pressão de equilíbrio de absorção atingida).

O processo inicia-se ao premir o botão "Iniciar desabsorção", podendo se cancelado no botão "PARAR DESABSORÇÃO" ou parado antes de atingido o tempo máximo através do botão "Finalizar Desabsorção".

O layout do procedimento é apresentado na figura 3.14. O estado das válvulas é monitorizado por led's, e o valor de pressão dos manómetros é apresentado. Quando o tempo máximo de desabsorção é atingido surge um led de aviso. Todos os dados de relevo são apresentados em três gráficos, sendo guardados num ficheiro de dados definido pelo utilizador.

Mais uma vez, o número de moles envolvida no processo é calculado por diferencial, mas entre a quantidade final e inicial no reservatório.

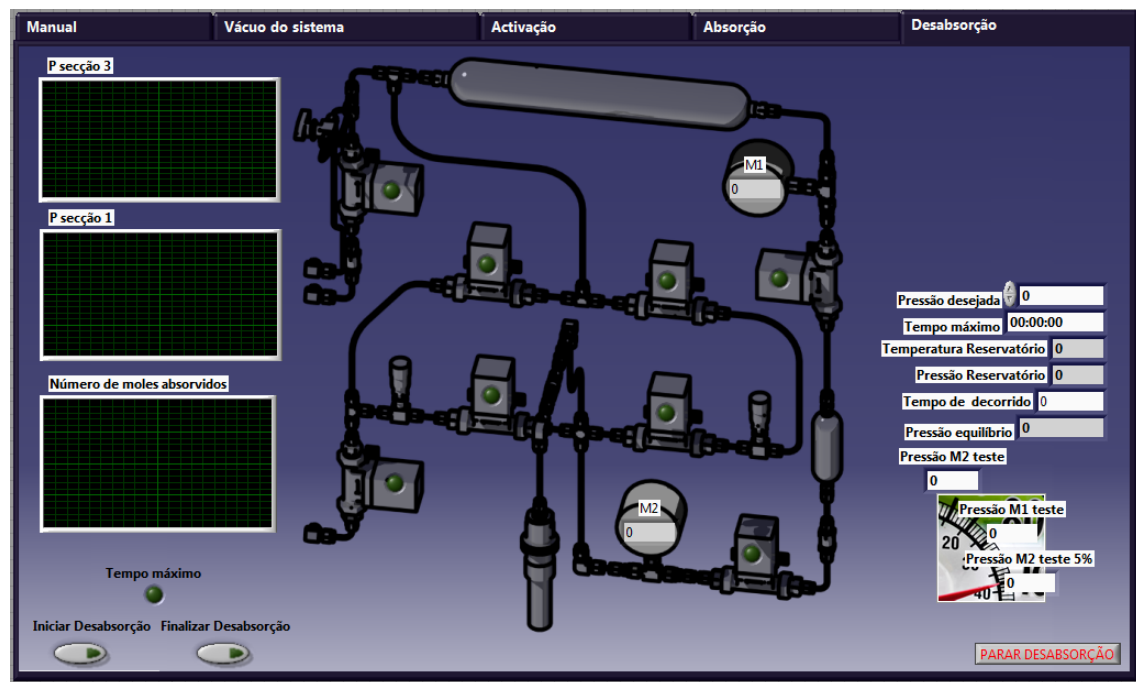


Figura 3.14: Ilustração da página de desabsorção.

Sequência do procedimento de Desabsorção

1. Botão Iniciar desabsorção
2. Liga bomba de vácuo, espera 1 segundo
3. Abre válvula V3, espera 1 segundo
4. Fecha válvula V3
5. Lê M1, se $P_{M1} > 10\text{bar}$ repete últimos dois passos
6. Abre válvulas V2, V3 e V4, espera 1 segundo
7. Espera que M2 registre um valor de $1E^{-3}$
8. Lê M1 e regista o valor em Pressão equilíbrio
9. Abre válvula V5
10. Lê M2 e espera que pressão desejada seja atingida
11. Fecha válvula V5
12. Lê valor de M2 ($P_{M2teste}$) e M1 ($P_{M1teste}$) e calcula $\Delta P = 0,05P_{M2teste}$
13. Fecha válvulas V1, V2, V3 e V4

14. Desliga bomba de vácuo
15. Inicia gráficos 1, 2 e 3:
 - (a) y - pressão em M1; x - tempo decorrido;
 - (b) y - pressão em M2; x - tempo decorrido;
 - (c) y - número de moles desabsorvidos; x - tempo decorrido;
16. Quando $P_{M2} = P_{M2teste} - \Delta P$ abre válvulas V3 e V5
17. Quando $P_{M2} = P_{M2teste} + \Delta P$ fecha válvulas V3 e V5
18. Lê pressão em M1 e temperatura no reservatório
19. Executa últimos quatro passos até o tempo igualar o definido pelo utilizador ou Botão Finalizar Desabsorção
20. Abre válvulas V3 e V5
21. Quando $P_{M2} = P_{M2teste} + \Delta P$ fecha válvulas V3 e V5
22. Lê pressão em M1 e temperatura no reservatório
23. MENSAGEM - Desabsorção concluída

3.5.6 Controle do forno

O procedimento para controlar o forno é fundamental para o estudo da cinética de absorção e desabsorção superiores à temperatura ambiente. O layout do controle do forno é apresentado na figura 3.15.

O utilizador deve indicar qual a temperatura desejada para o ensaio, e premir, tendo em conta se a temperatura do forno é inferior à temperatura desejada o botão "Iniciar aquecimento". Caso se verifique o oposto, temperatura superior à desejada, deve ser premido o botão "Iniciar arrefecimento".

O procedimento pode ser cancelado pressionando o botão "Parar".

Sequência do programa de controle do forno

1. Botão "Iniciar aquecimento" ou "Iniciar arrefecimento"
2. Escreve o valor da temperatura desejada
3. Coloca o forno no modo de executar contínuo
4. Lê o valor da temperatura do forno comparando-o com o a temperatura desejada

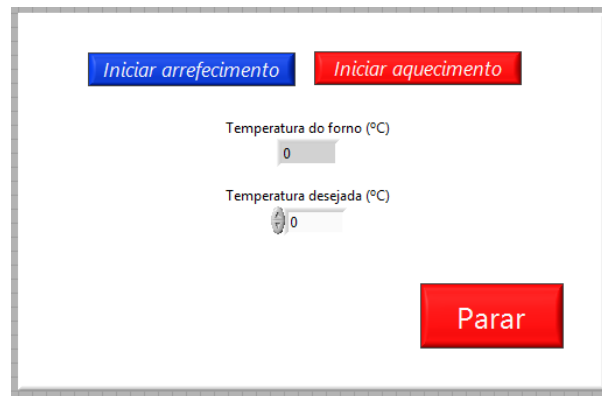


Figura 3.15: Ilustração da página de layout do programa controle do forno.

5. Espera que o valor da temperatura do forno iguale a temperatura desejada
6. Coloca o forno no modo de executar esporádico

Capítulo 4

Resultados obtidos

Neste capítulo apresentam-se tanto resultados como considerações tidas em conta a toda a análise e teste do equipamento. Os resultados da simulação numérica são comparados com os resultados obtidos experimentalmente. São apresentados dados da activação do material, e é construída uma curva PCT obtida experimentalmente para uma temperatura diferente do ambiente.

4.1 Resultados da simulação numérica

Como já foi referido anteriormente, a simulação numérica permite um estudo aproximado do comportamento do sistema em análise. A interpretação dos resultados permite averiguar as ocorrências do sistema, e possíveis soluções a implementar.

4.1.1 Transferência de calor por condução, convecção e radiação para todo o sistema

A análise do comportamento da flutuação da temperatura do sistema devido à variação da temperatura ambiente e à temperatura do forno é importante. Observando a figura 4.1, é possível verificar que grande parte do sistema tende a igualar a sua temperatura à temperatura ambiente.

No que diz respeito ao efeito da temperatura de trabalho do forno, é de salientar que a mesma não aparenta apresentar influência de relevo na variação da temperatura do sistema.

4.1.2 Transferência de calor por radiação e convecção para uma descarga de gás

Um outro parâmetro a ter em conta na análise, é o facto de o sistema, na descarga de hidrogénio da câmara da amostra para o reservatório, se encontrar em vácuo. O gás encontra-

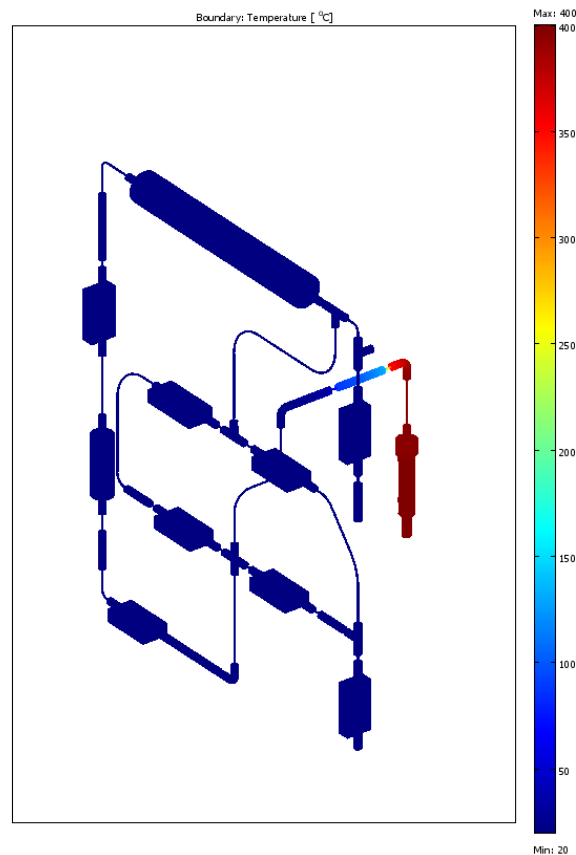


Figura 4.1: Propagação da temperatura em todo o sistema, com o forno a 400 °C, e temperatura ambiente de 20 °C.

se à mesma temperatura do forno no instante da sua libertação da amostra.

Assim, torna-se imperativo conhecer os efeitos da temperatura do forno na temperatura do gás libertado, no percurso entre a câmara da amostra e o reservatório presente na secção 1. Analisando a figura 4.2, observa-se que a temperatura do gás na propagação pelo vácuo decresce, atingindo a temperatura do sistema antes que a sua temperatura tenha influência de relevância para efeitos de monitorização de temperatura, no reservatório da secção 1.

4.1.3 Transferência de calor por condução, para o isolamento

Um dos principais objectivos para com a diminuição das variações de temperatura, derivadas da temperatura ambiente, prende-se com a procura de uma solução para as flutuações da mesma. Uma simulação numérica foi projectada e efectuada tendo por base o material poliuretano, o qual, devido à sua baixa condutividade térmica, produz um efeito de isolamento no local onde aplicado.

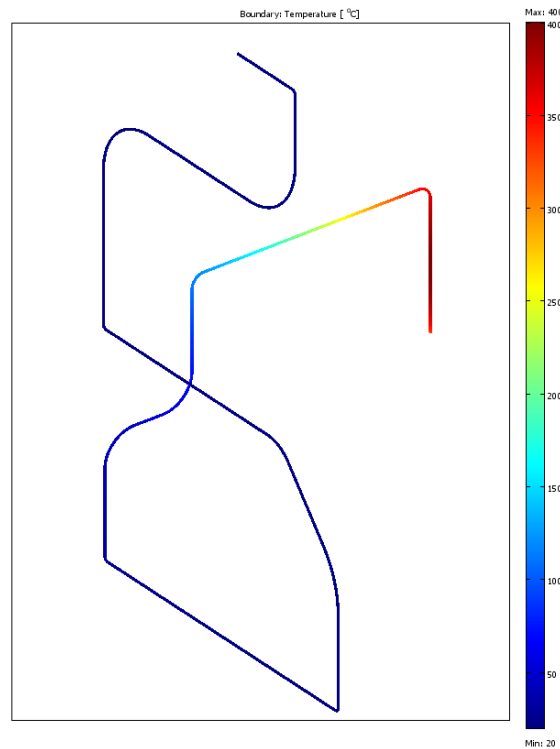


Figura 4.2: Propagação da temperatura para uma descarga de gás, com o forno a 400 °C, temperatura ambiente de 20 °C e pressão de trabalho de 8 bar.

Observando a figura 4.3, na presença de uma variação positiva da temperatura do exterior do sistema, o interior do mesmo apresenta um tempo de resposta algo inferior, com cerca de 8 minutos. De notar que o tempo de resposta referido não passa do tempo que um ponto, na camada interior de isolamento demora a atingir a mesma temperatura de outro ponto, no mesmo local mas no exterior do sistema.

Na figura 4.4, é apresentada a variação interior e exterior do sistema quando existe uma variação negativa da temperatura. Tal como na fase de variação positiva de temperatura, o tempo de resposta da solução em estudo é de aproximadamente 8 minutos.

Uma vez que em ambas as situações mencionadas anteriormente o tempo de resposta é aceitável, surge daqui a solução necessária para que sejam corrigidos eventuais picos de flutuação de temperatura no exterior.

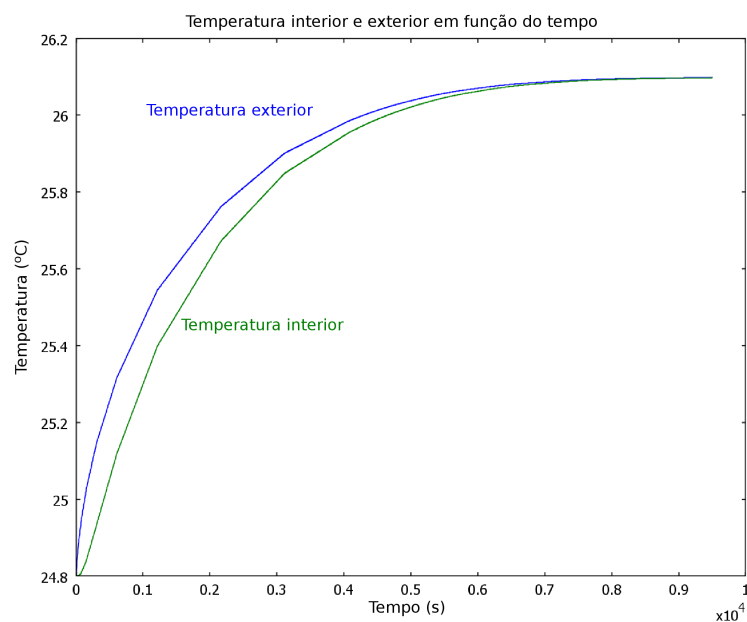


Figura 4.3: Variação da temperatura em função do tempo para aquecimento.

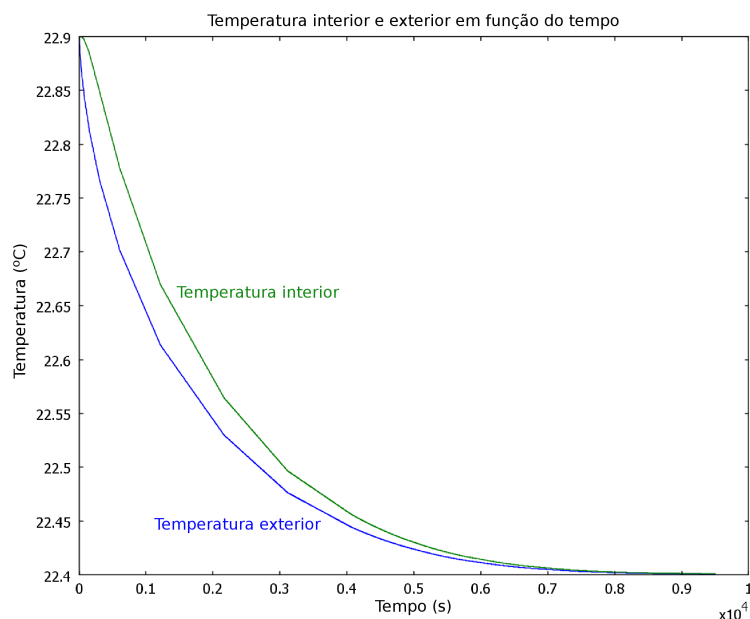


Figura 4.4: Variação da temperatura em função do tempo para arrefecimento.

4.2 Gradiente térmico originado pela temperatura ambiente

Como foi constatado nas simulações numéricas efectuadas, o gradiente térmico originado pela temperatura circundante de todo o sistema é um factor importante a considerar. Com vista a confirmar os resultados obtidos através da simulação para o isolamento térmico e averiguar

se a solução encontrada se adequa ao problema, foi registada a temperatura interior, figura 4.5, e exterior, figura 4.6, durante um período de 24 horas, para ter uma abrangência de pelo menos o período diurno e nocturno no que diz respeito à variação de temperatura.

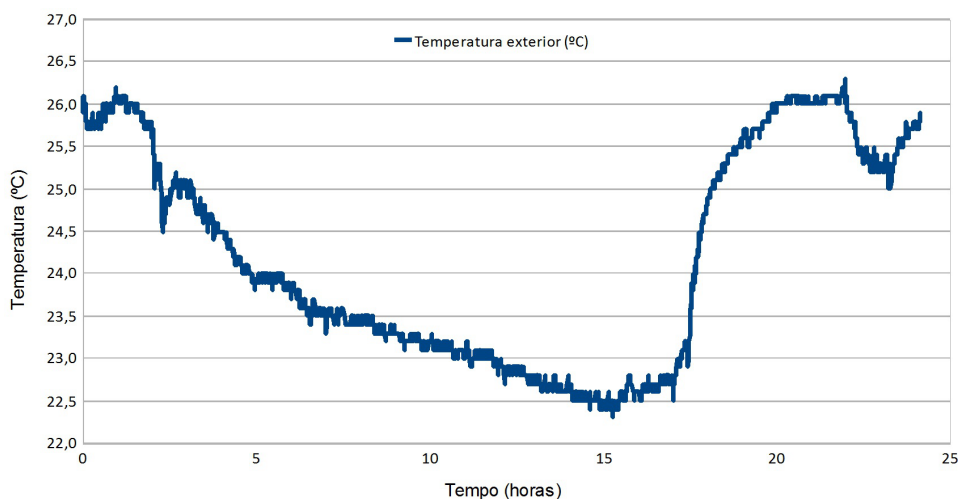


Figura 4.5: Variação da temperatura exterior durante 24 horas.

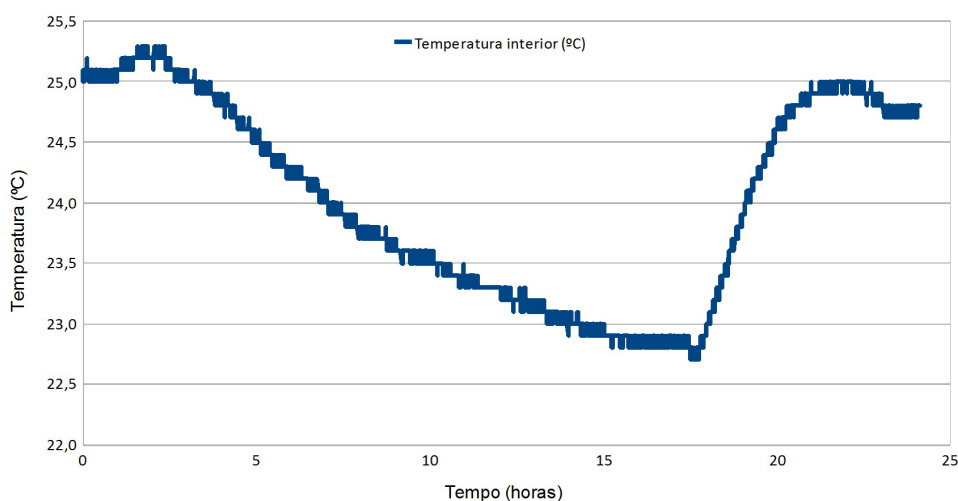


Figura 4.6: Variação da temperatura interior durante 24 horas.

Através da análise dos gráficos resultantes de todos os valores obtidos para as temperaturas interior e exterior, nota-se que, no caso da temperatura exterior existe uma maior flutuação de temperatura, e existem também alguns picos de variação da mesma. A sobreposição dos dois gráficos, conforme apresentado na figura 4.7, demonstra que o isolamento aplicado corrige os picos de temperatura existentes e reduz a variação da temperatura. Conforme foi mencionado, o atraso na flutuação de temperatura interior, provocado pela espessura mínima de 20 mm

de poliuretano, é visível na sobreposição dos gráficos. É também possível observar que o isolamento provocou uma redução na variação da temperatura interior do sistema.

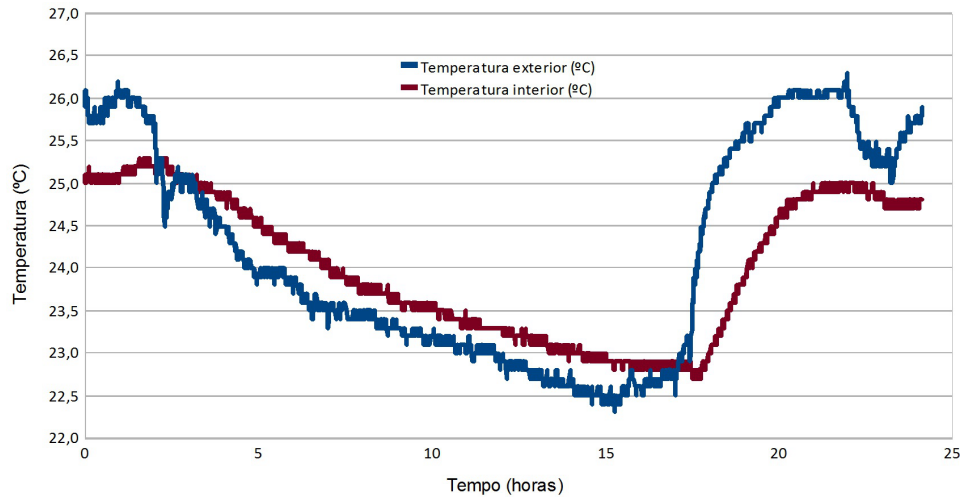


Figura 4.7: Variação da temperatura interior e exterior durante 24 horas.

Utilizando a equação 4.1, consegue-se quantificar, em percentagem, a redução da variação de temperatura, redução a qual tem um valor de 35% entre valor máximo e valor mínimo obtido nas temperaturas interior e exterior. Na tabela 4.1, são apresentados os valores máximos e mínimos das temperaturas interior e exterior, bem como a sua diferença, a qual expressa a variação da temperatura em cada caso.

Tabela 4.1: Principais valores da temperatura interior e exterior

	Temperatura exterior (°C)	Temperatura interior (°C)
Máximo	26,3	25,3
Mínimo	22,3	22,7
Variação	4	2,6

$$\%_{\text{temperature variation reduction}} = 100 - \frac{\Delta T_{\text{interior}}}{\Delta T_{\text{exterior}}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.1 Influência do gradiente térmico na variação da pressão de operação

Conforme pôde ser observado anteriormente, existe uma efectiva variação da temperatura do equipamento com o decorrer do tempo. Para conhecer o erro que a não monitorização da temperatura poderia originar, foi efectuada a leitura da pressão no equipamento, com pressão de operação de cerca de 9,8 bar, durante um dia, para que assim fosse abrangida toda a variação da mesma. A temperatura ambiente é de 25°C. Na figura 4.8, é apresentado

um gráfico onde estão expressos os dados obtidos na leitura da pressão do equipamento no referido período.

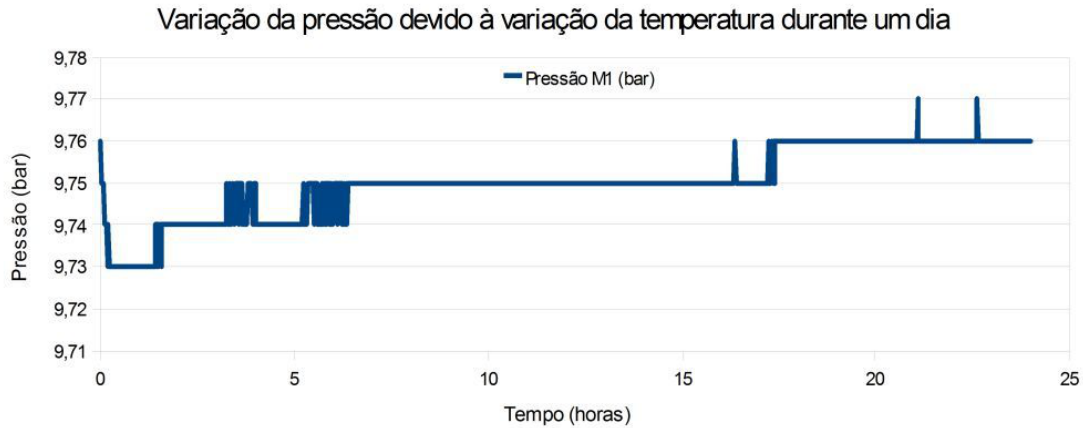


Figura 4.8: Variação da pressão do equipamento originada pela variação da temperatura.

Para pressões baixas e temperaturas próximas do ambiente a compressibilidade do hidrogénio, figura 4.9 tem um valor muito próximo da unidade, $z \approx 1$, podendo considerar-se o hidrogénio um gás ideal nestas condições. Assim, a equação para cálculo do número de moles, equação 4.2, assume contornos de gás perfeito, equação 4.3, onde n é o número de moles, P a pressão, T temperatura, R a constante universal de gases e V o volume.

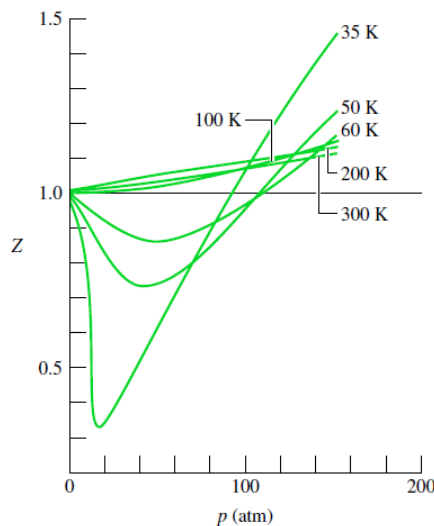


Figura 4.9: Variação do factor de compressibilidade do hidrogénio com a pressão a temperatura constante. [49]

$$n = \frac{PV}{z(T, P)RT} \quad (4.2)$$

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (4.3)$$

Na tabela 4.2, estão presentes dados de relevo referentes à variação da pressão devido ao gradiente térmico. Verificando a variação de número de moles associado ao erro em questão, este apresenta uma grande quantidade quando comparado com o número de moles envolvidos no processo de absorção e desabsorção de hidrogénio.

Tabela 4.2: Dados de relevo da variação da pressão devido ao gradiente térmico

	Pressão (bar)	n (moles)
Máximo	9,72	1,287
Mínimo	9,65	1,278
Variação	0,07	0,009

Aqui se revela um factor de extrema relevância no que diz respeito à monitorização da temperatura, para anular o erro associado à consideração da temperatura ambiente em detrimento da verdadeira variação desta no decorrer de cada ensaio.

4.3 Ensaios ao sistema

Através da utilização do equipamento desenvolvido, realizaram-se testes para a liga $LaNi_5$, tendo sido executada primeiro a sua activação, a qual é analisada na secção de análise da amostra, para garantir a sua capacidade máxima de absorção de hidrogénio. Os resultados, quer a nível dos ensaios efectuados, quer a nível da validação das correcções da flutuação da temperatura, são mencionados com algum detalhe nesta secção.

4.3.1 Estudo de absorção de hidrogénio pela liga $LaNi_5$

Os dados resultantes do equipamento dos testes de cinética à liga $LaNi_5$, à temperatura de 60°C, darão origem a uma curva PCT isotérmica, a qual, será comparada com a PCT isotérmica fornecida pela empresa Labtech, figura 4.10, empresa que comercializou a liga a estudar.

Os testes à cinética decorrem à temperatura no forno de 60°C, em que serão considerados valores de pressão no intervalo de 0 bar a 45 bar.

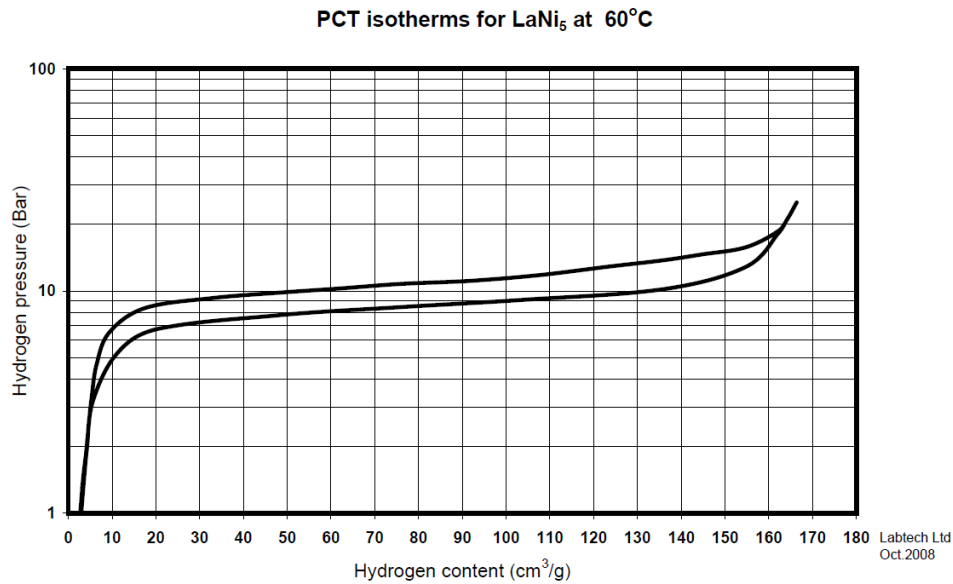


Figura 4.10: Curva PCT isotérmica característica do $LaNi_5$ a 60°C fornecida pela Labtech.

Cinética de absorção

A cinética de absorção é efectuada através da introdução, no material em estudo, de uma quantidade conhecida de hidrogénio.

No decorrer deste processo, a variação da pressão na secção 3 ocorre no intervalo $P_{teste} + \Delta P$ e $P_{teste} - \Delta P$, onde $\Delta P = 5\% \times P_{teste}$, conforme pode ser observado no gráfico 4.11. Ao ser exposto ao hidrogénio, o material começa a sua absorção, pelo que a pressão da secção 2 baixa até $P_{teste} - \Delta P$. O facto de a secção 1 se encontrar a uma pressão superior, faz com que o aumento de pressão da secção 3, $P_{teste} + \Delta P$, seja feita pela por esta secção. O processo repete-se sucessivamente.

A inicialização do equipamento decorreu sem problemas passíveis de ser objecto de escrutínio nesta fase.

Na figura 4.12 estão apresentados os dados relativos ao primeiro ensaio de absorção do equipamento concebido.

A pressão na secção 1, tem o seu decréscimo originado no fornecimento de hidrogénio à secção 3, entre os valores de $P_{teste} - \Delta P$ e $P_{teste} + \Delta P$. O ponto em que o sistema entra em equilíbrio, no qual a amostra se encontra saturada e não consegue absorver mais hidrogénio, é detectado quando a pressão na secção 2 deixa de diminuir. Neste instante é fornecida, através da secção 1, hidrogénio até perfazer $P_{teste} + \Delta P$. Este paço é crucial para a quantificação de hidrogénio envolvido no processo, uma vez que esta quantificação é feita através do decréscimo da pressão na secção 1.

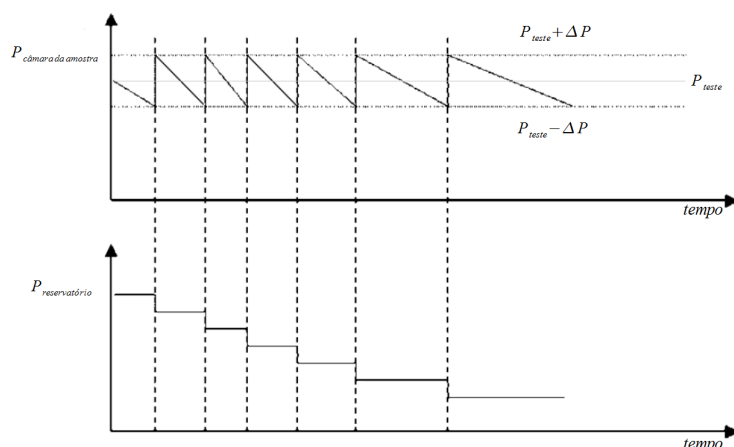


Figura 4.11: Esquema da variação da pressão de hidrogénio na câmara da amostra (Secção 3) e no reservatório (Secção 1) durante o processo de absorção.[1]

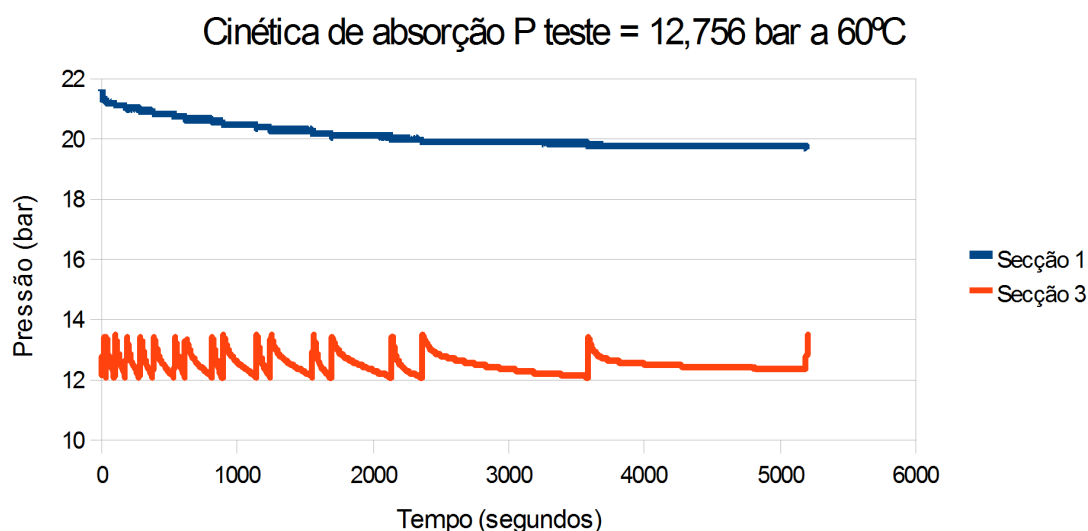


Figura 4.12: Variação de pressão na secção 1 e 3 ao longo do estudo da cinética de absorção efectuada à pressão de cerca de 12,8 bar e à temperatura de 60 °C.

Foram executados diversos testes para o estudo da cinética do material na gama de 0 bar a 65 bar com a temperatura do forno de 60 °C. Os dados relativos aos ensaios referidos, encontram-se na tabela 4.3.

A quantidade máxima de hidrogénio absorvida pelo material, para cada pressão, é fornecida pelo estudo da cinética, até que se atinja o equilíbrio termodinâmico. A quantidade de hidrogénio é calculada pelos sucessivos decréscimos da pressão da secção 1. O conhecimento, relativamente à secção 1, do volume (V), da temperatura (T) (de notar que a temperatura é constantemente monitorizada, o que introduz a consideração da flutuação da temperatura

Tabela 4.3: Valores de operação para o estudo de cinética

Pressão (bar)	Concentração (cm^3 de H_2/g de $LaNi_5$)
2,547	1,926
1,812	3,034
5,617	6,600
9,847	36,539
11,319	73,078
12,756	79,347
13,989	83,400
14,032	87,620
20,599	147,380
19,430	150,140
25,558	158,810
27,971	160,560
41,660	167,130

do sistema), e a variação verificada na pressão ($P = P_{inicial} - P_{final}$) e o conhecimento, da constante dos gases ideais (R) e das constantes de Van Der Waals (a e b) permite a quantificação de hidrogénio armazenado (n_{H_2}), recorrendo à equação de Van Der Waals, equação 4.4 [50].

$$(P + \frac{n_{H_2}^2 a}{V^2})(V - n_{H_2} b) = n_{H_2} RT \quad (4.4)$$

Uma vez conhecido o número de moles de hidrogénio absorvidos pelo material, e recorrendo às suas propriedades termodinâmicas, é possível determinar a concentração de hidrogénio presente na massa de material colocado na câmara da amostra.

Sabendo a massa molar do hidrogénio (M_{H_2}), é possível determinar a sua massa (m_{H_2}) através da equação 4.5.

$$m_{H_2} = n_{H_2} \times M_{H_2} \quad (4.5)$$

A concentração em termos de percentagem de massa, sabendo a massa de $LaNi_5$ (m_{LaNi_5}) através da equação 4.6.

$$\%wtH_2 = \frac{m_{H_2}}{m_{LaNi_5}} \quad (4.6)$$

Tipicamente, a curva PCT isotérmica é apresentada, com uma concentração de hidrogénio presente no material, em [$cm^3 H_2/g LaNi_5$]. Assim é necessário calcular o volume de hidrogénio presente no material (V_{H_2}), o que é possível através da equação 4.7.

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\rho_{H_2}} \quad (4.7)$$

A curva PCT isotérmica obtida experimentalmente está representada na figura 4.13.

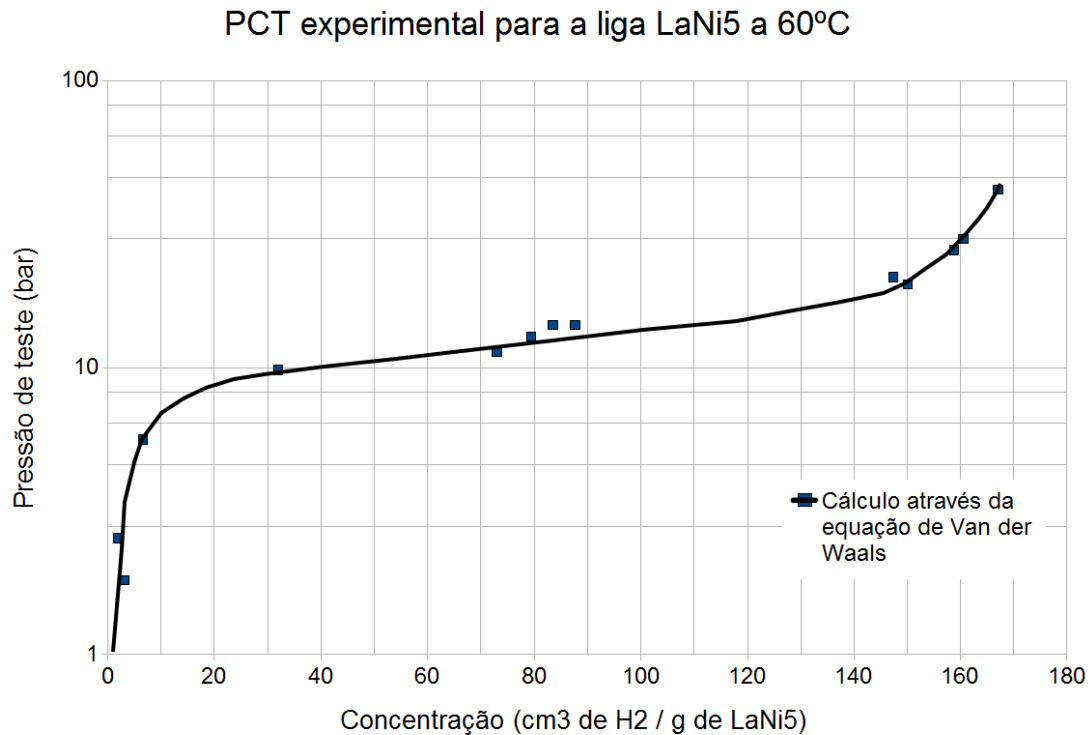


Figura 4.13: PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento.

Na figura 4.14, estão representadas simultaneamente a curva PCT isotérmica obtida experimentalmente no equipamento, e a curva PCT isotérmica teórica fornecida pela Labtech. Ao analisar ambas as curvas, experimental e teórica, verifica-se que, para pressões inferiores a 10 bar a curva obtida experimentalmente tende a uma aproximação à curva teórica. Para pressões mais altas, existe um desfasamento entre a curva experimental e a teórica, sendo que este mesmo desfasamento vai ser analisado mais à frente.

Tendo em conta a averiguação da monitorização temperatura nos resultados finais, bem como a influência da não idealidade do gás, a concentração de hidrogénio recorrendo à equação dos gases perfeitos revela interesse em ser determinada.

Numa primeira fase, é necessário perceber qual a influência, em termos de resultados, da não monitorização da temperatura do reservatório da secção 1. Já considerando a monitorização da temperatura, revela-se de interesse perceber qual o erro associado caso não se usa-se a equação de Van der Waals, em detrimento da equação dos gases ideais.

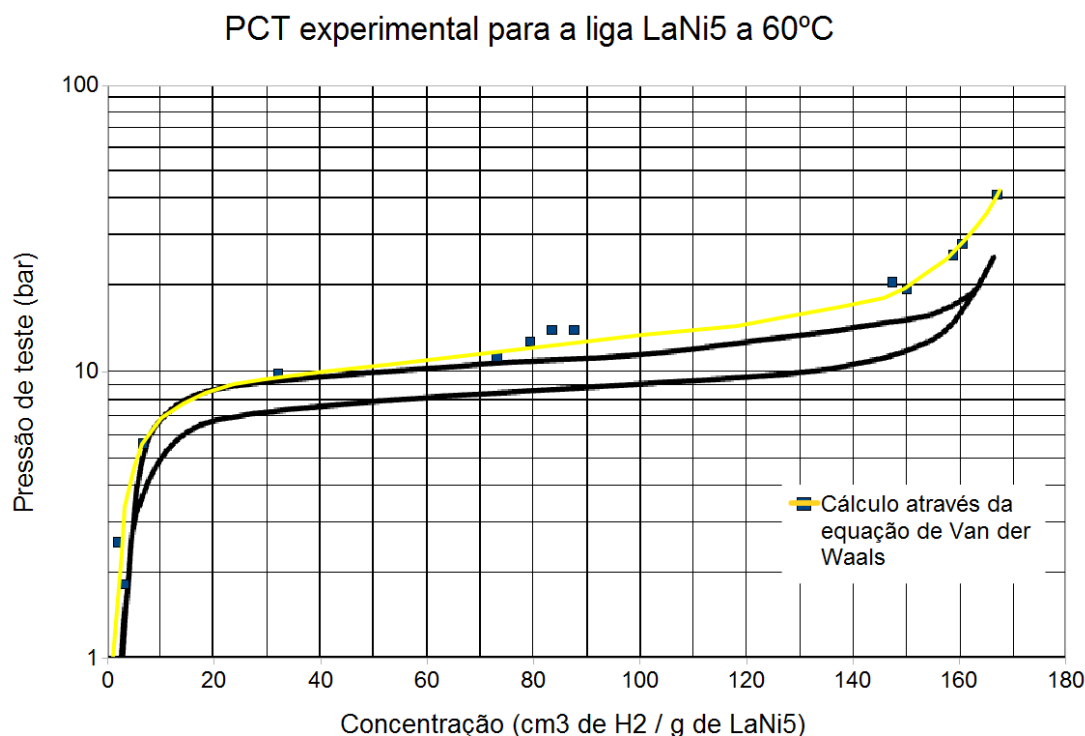


Figura 4.14: PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento e teórica.

Na tabela 4.4, podem-se observar o cálculo da concentração de hidrogénio, resultante do cálculo do número de moles através da equação de Van der Waals, e através da equação dos gases reais, com e sem monitorização da temperatura do reservatório presente na secção 1.

A monitorização da temperatura do reservatório da secção 1 revela-se de extrema importância, conforme os resultados assim o demonstram.

Na figura 4.15, estão presentes as curvas PCT isotérmicas a 60 °C, obtidas no equipamento, calculadas através da equação de Van der Waals e a equação dos gases ideais. Para pressões altas, o cálculo da concentração que tem por base a equação dos gases ideais, tende a apresentar valores falsos. Assim, é de extrema importância o ajustamento proporcionado pela equação de Van der Waals, no que diz respeito ao cálculo de moles absorvidos, para cálculo da concentração de hidrogénio na amostra de *LaNi₅*.

O desvio que se pode observar entre as curvas PCT isotérmicas determinadas através da equação de Van der Waals e a equação dos gases ideais, é próximo do desvio verificado na figura 4.14, sugerindo que, talvez, a curva teórica fornecida pela Labtech não são corrigidos tendo em consideração a não idealidade do gás (esta correcção é efectuada nesta tese de mestrado, recorrendo à equação de Van der Waals).

Na figura 4.16, está presente a curva PCT isotérmica a 60°C obtida no equipamento, e os

Tabela 4.4: Valores de operação para o estudo de cinética

Pressão (bar)	Concentração Van der Waals temperatura monitorizada ($\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{g LaNi}_5$)	Concentração equação gases perfeitos temperatura monitorizada ($\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{g LaNi}_5$)	Concentração equação gases perfeitos temperatura constante ($\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{g LaNi}_5$)
2,547	1,926	2,612	2,270
1,812	3,034	3,046	2,582
5,617	6,600	6,659	4,568
9,847	36,539	32,495	19,047
11,319	73,078	74,344	43,101
12,756	79,347	80,908	42,049
13,989	83,400	85,085	60,251
14,032	87,620	89,679	53,395
20,599	147,380	152,118	102,556
19,430	150,140	154,575	86,289
25,558	158,810	165,501	123,559
27,971	160,560	167,725	97,758
41,660	167,130	174,743	75,301

PCT experimental para a liga LaNi5 a 60°C

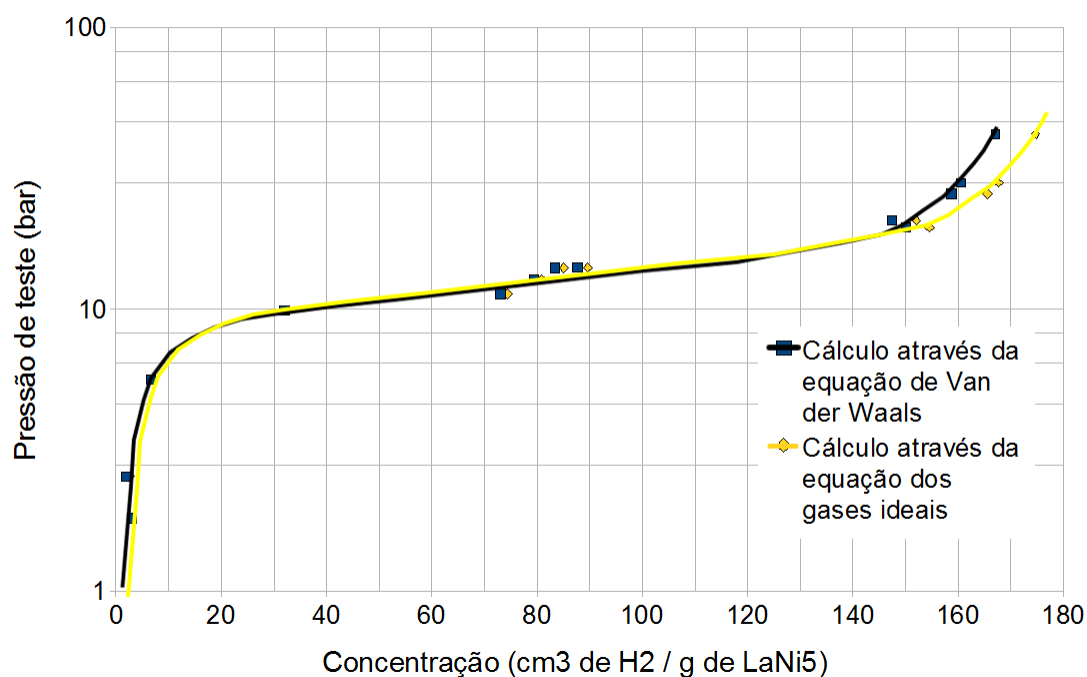


Figura 4.15: PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento, através da equação de Van der Waals e através da equação dos gases ideais.

pontos de concentração obtidos no equipamento sem monitorização de temperatura. A não

consideração da variação da temperatura, ao assumir esta sempre igual no decorrer do ensaio, leva, conforme pode ser observado, a grandes erros no cálculo da concentração. Na última coluna da tabela 4.4 verifica-se o erro evidenciado anteriormente ao nível do cálculo da concentração de hidrogénio absorvido pela amostra, sendo de destaque os valores falsos obtidos principalmente para pressões de teste elevadas. Assim, é de enorme relevo a monitorização da temperatura a cada leitura da pressão, na secção 1, para que, em conjugação com a equação de Van der Waals, o número de moles envolvidos quer no processo de absorção como no processo de desabsorção seja quantificado correctamente.

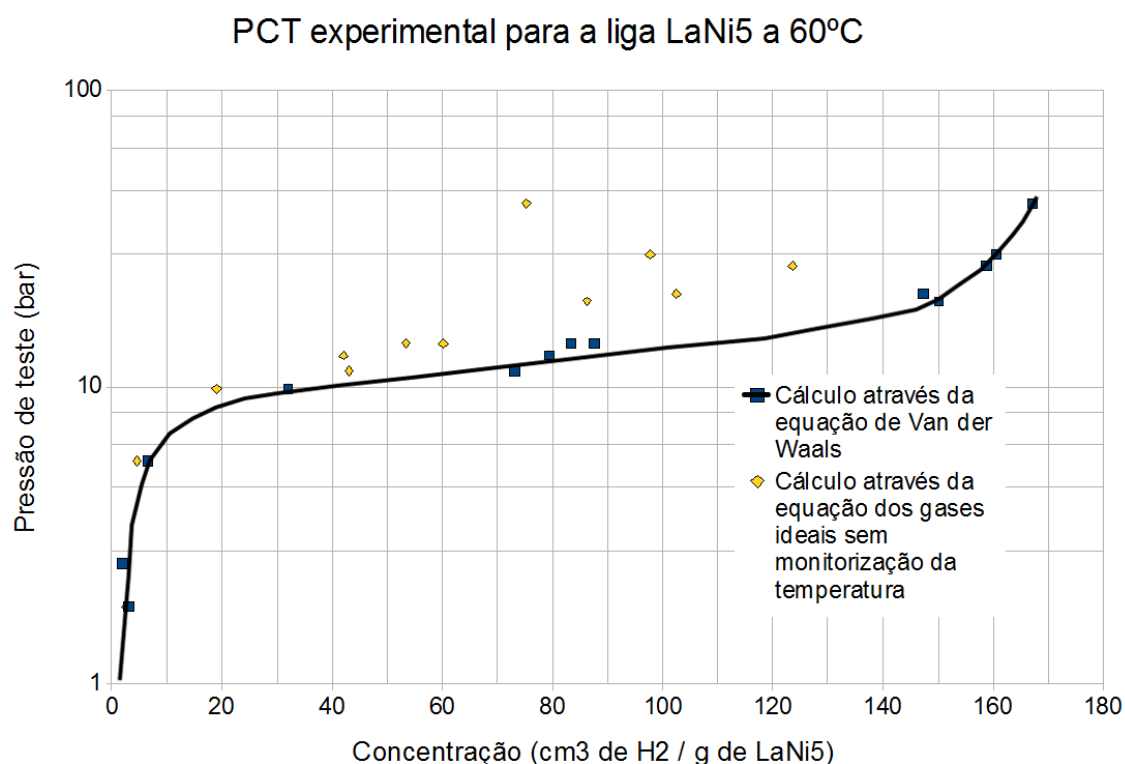


Figura 4.16: PCT isotérmica de absorção a 60°C, obtida no equipamento, através da equação de Van der Waals, com monitorização de temperatura e através da equação dos gases ideais, sem monitorização de temperatura.

Outras observações relativamente ao ensaio de absorção

No que diz respeito à precisão do equipamento existem várias considerações a fazer. A entrada de hidrogénio no sistema ocorre com a regulação de pressão no redutor manual. Não existindo um regulador de fluxo, ou um redutor digital, a pressão de hidrogénio no sistema é controlada pelo redutor manual, o que por si é uma grande fonte de imprevisibilidade, sendo este passo da responsabilidade do utilizador. Ao nível da aplicação desenvolvido em Labview, existe um ciclo de leitura do manómetro, M2, e da válvula de entrada de hidrogénio, V8, mas aqui o tempo de resposta dos componentes poderá originar nova imprevisibilidade, acabando por prevalecer a fonte de imprevisibilidade provocada pelo redutor manual.

O facto de ser impossível, exactamente para a mesma pressão de teste, efectuar vários ensaios, deve-se à dificuldade de repetir a mesma pressão de teste, para diversos ensaios. Daqui, é impossível executar com precisão ensaios de absorção para quantificar a precisão do equipamento. O problema evidenciado com a pressão de teste leva a que a repetibilidade dos ensaios não seja possível.

Os dois problemas evidenciados anteriormente, levam a que seja repensado todo o esquema do sistema desenvolvido, com vista a corrigir os mesmos. Mais à frente, nesta tese de mestrado, é redesenhado o sistema, e proposto, como trabalho futuro, a sua implementação.

Cinética de desabsorção

A cinética de desabsorção inicia-se com a retirada de hidrogénio da câmara da amostra, provocando o início da libertação de hidrogénio por parte da amostra.

Durante a cinética de desabsorção, a pressão da secção 3 varia entre a pressão de teste (P_{teste}) e $P_{teste} + \Delta P$, conforme pode ser visto na figura 4.17. O aumento de pressão na secção 1 até $P_{teste} + \Delta P$ fica a cargo da libertação de hidrogénio por parte do material. A diminuição de pressão até $P_{teste} - \Delta P$, é efectuada pela secção 1, a qual se encontra, no início do ensaio, em vácuo.

Na figura 4.18 são apresentados dados relativos ao ensaio de desabsorção efectuado. Na tabela 4.5 encontram-se dados relevantes do estudo da cinética de desabsorção.

Tabela 4.5: Valores relevantes do estudo de cinética de desabsorção

Pressão (bar)	Concentração (cm^3/g)
P_{teste} (bar)	4,030
ΔP (bar)	$P_{teste} \times 1\%$
P_{teste} a 1% (bar)	0,040
n_{H_2} desabsorvido (mol)	0,019
Concentração H_2 (cm^3/g)	36,539

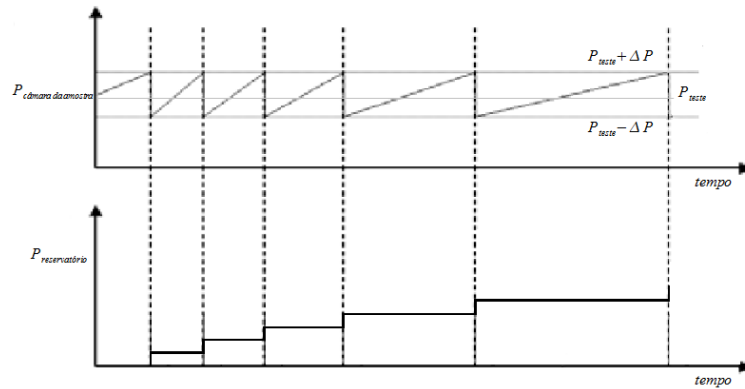


Figura 4.17: Esquema da variação da pressão de hidrogénio na câmara da amostra (Secção 3) e no reservatório (Secção 1) durante o processo de desabsorção.[1]

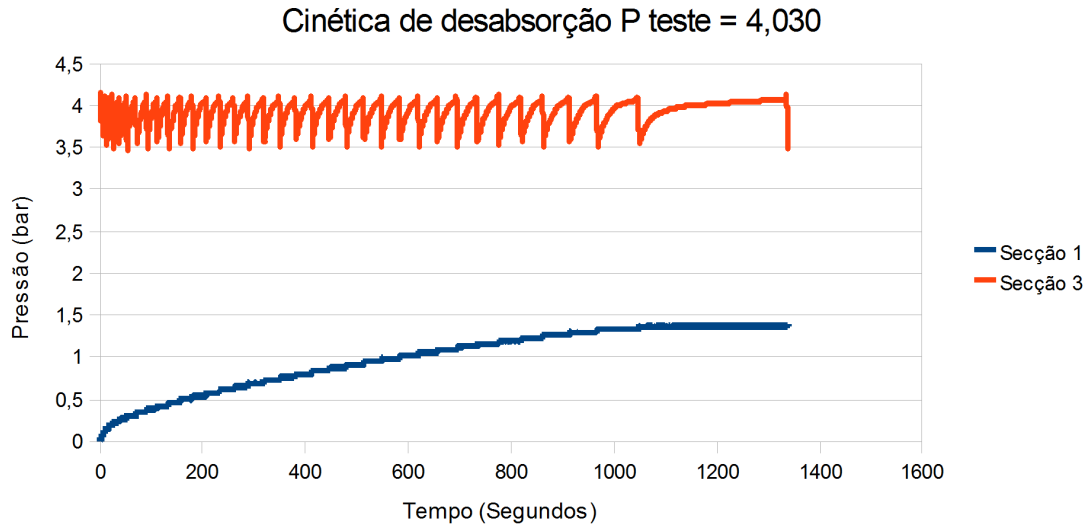


Figura 4.18: Variação de pressão na secção 1 e 3 ao longo do estudo da cinética de desabsorção efectuada à pressão de cerca de 4,0 bar e à temperatura de 60°C, após absorção à pressão de cerca de 12,8 bar e à temperatura de 60°C.

Tendo em atenção o valor obtido para o ensaio de absorção, $41,700 \text{ cm}^3/\text{g}$, no ensaio de desabsorção conseguiu-se extrair $36,539 \text{ cm}^3/\text{g}$.

No ensaio de absorção a $12,756 \text{ bar}$, a amostra de LaNi_5 absorveu $79,347 \text{ cm}^3$ por grama. Para a pressão de teste de desabsorção de $4,030 \text{ bar}$ após o ensaio de absorção referido, a quantidade de hidrogénio não desabsorvido obtém-se pela equação 4.8, sendo o seu valor de $42,808 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g LaNi}_5$.

$$H_2 \text{ nao absorvido} = H_2 \text{ absorvido} - H_2 \text{ desabsorvido} \quad (4.8)$$

Outras observações relativamente ao ensaio de desabsorção

Conforme já foi referido, é de extrema importância a modificação do sistema implementado, tendo em consideração a repetição de ensaios de absorção, para a mesma pressão de teste. O facto de a quantificação de hidrogénio envolvido na desabsorção ser efectuada no reservatório presente na secção 1, reservatório este envolvido directamente nos ensaios de absorção, leva a que, cada ensaio de desabsorção efectuado, provoque a perda de todo o hidrogénio presente nesta secção. Assim, é necessário repensar este processo, tendo em vista a não utilização desta secção para o estudo da cinética de desabsorção.

É apresentado, ainda nesta tese, um esquema do sistema, que corrige o problema relatado anteriormente.

4.4 Análise da amostra

4.4.1 Efeitos da activação

Os efeitos da activação são importantes na cinética uma vez que as propriedades cinéticas de um material reversível podem variar drasticamente durante os primeiros dez ciclos. As mudanças nas propriedades cinéticas ocorrem mais significativamente durante os primeiros ciclos. Na prática, um material de armazenamento de hidrogénio vai efectuar centenas de ciclos, sendo que as propriedades cinéticas do material devem estar perfeitamente conhecidas para que o material possa ser avaliado quanto ao seu uso final. Enquanto o processo de activação é moroso em termos de tempo, é um passo necessário para que a viabilidade de um material seja efectivamente testada. [14]

O material existente para efectuar os ensaios do sistema montado é a liga $LaNi_5$, figura 4.19.



Figura 4.19: Material $LaNi_5$ no estado bruto.

Para efectuar a activação do material, é necessário recorrer ao procedimento "Activação" do software desenvolvido. Em linhas gerais, o processo de activação para o material $LaNi_5$ necessita de três ciclos, sendo que cada um é constituído por uma hora em vácuo à temperatura de 100, uma hora em hidrogénio com pressão de 35 *bar* e à temperatura de 100, e arrefecimento até à temperatura ambiente com hidrogénio à pressão de 35 *bar*.

Na figura 4.20 (a) observa-se o material com um ciclo de activação a olho nu, e na figura 4.21 (a) pode-se observar o mesmo material mas através de microscopia óptica.

Ao observar a figura 4.20 (b), na qual está apresentado o material com três ciclos de activação, é visível a redução do tamanho das partículas. Esta constatação pode ser comprovada recorrendo à microscopia óptica, figura 4.21 (b).

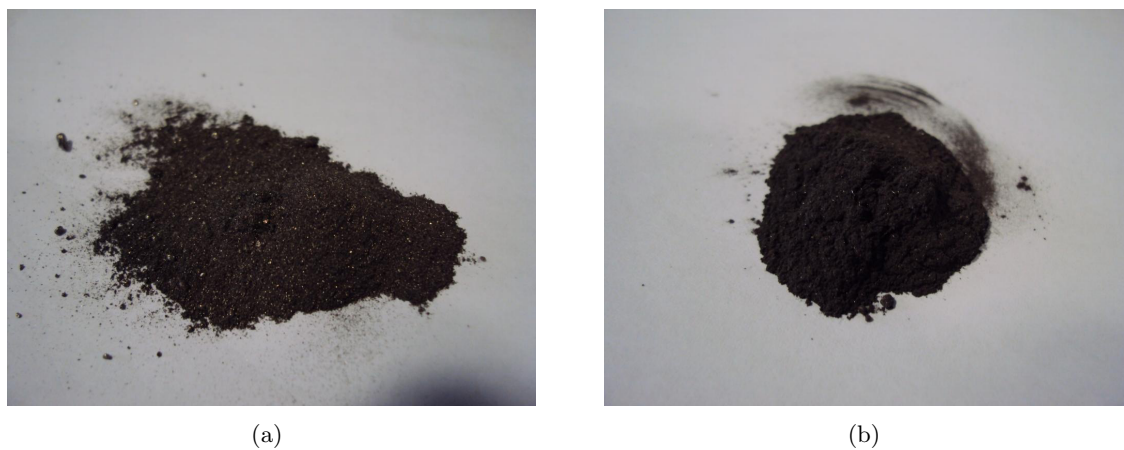


Figura 4.20: (a) $LaNi_5$ com um ciclo de activação. (b) $LaNi_5$ perfeitamente activado.

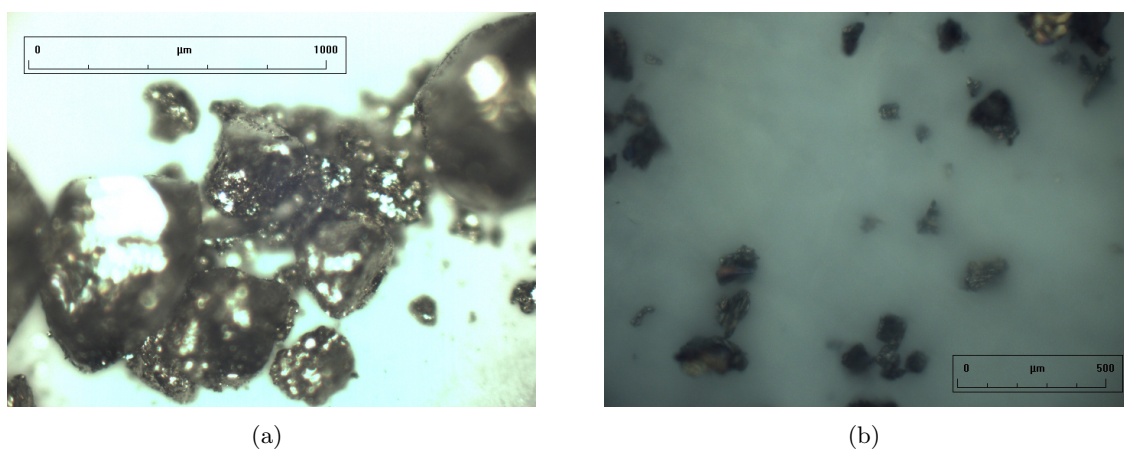


Figura 4.21: (a) $LaNi_5$ com um ciclo de activação. (b) $LaNi_5$ perfeitamente activado.

Capítulo 5

Conclusões

O objectivo deste Capítulo passa por apresentar as conclusões generalizadas de todo o trabalho efectuado ao longo desta tese de mestrado.

O método volumétrico, também conhecido por metodologia de Sievert, permite, através do estudo da cinética de absorção e desabsorção (o que é conseguido através de correlações entre pressão, volume e temperatura), quantificar o hidrogénio armazenado em hidretos metálicos.

O equipamento analisado e melhorado no decorrer desta tese de mestrado tem como base a metodologia volumétrica, a qual pode ser influenciada por uma série de erros.

A aproximação de volumes efectuada na modelação do sistema existente permitiu a poupança de recursos informáticos na simulação numérica, sem deixar de produzir resultados bastante aceitáveis. O erro estimado derivado desta aproximação ronda os 3,45%, que em termos globais não influencia as conclusões retiradas de cada simulação numérica efectuada.

A influência de flutuações de temperatura no decorrer dos ensaios de absorção e desabsorção está comprovada. O facto de o forno trabalhar a uma temperatura muito superior à ambiente, a 400°C, não tem influência em termos térmicos no sistema, quer em ensaios de absorção quer em ensaios de desabsorção. A flutuação da temperatura ambiente é o factor que determina a flutuação da temperatura no sistema. A análise da proposta de isolamento efectuada comprova a utilidade do mesmo, evitando que existam oscilações bruscas na leitura da temperatura durante a execução de ensaios de absorção e desabsorção. A solução implementada permite a redução da flutuação da temperatura do sistema em 35% face à flutuação da temperatura exterior. A monitorização da temperatura a que se encontra a secção 1, em detrimento da adopção de uma temperatura fixa, elimina a falsa variação de um número de moles considerável nesta mesma secção.

A ligeira correcção que a equação de Van der Waals possibilita no número de moles envolvido em cada processo, em detrimento da equação dos gases ideais, revela interesse para a gama

de pressão de trabalho do equipamento, 1 *bar* a 100 *bar*. A não correcção mencionada anteriormente, origina, para pressões superiores a 10 *bar*, falsas leituras do número de moles de hidrogénio absorvidos e desabsorvidos no decorrer de cada ensaio.

O estudo da cinética de absorção e desabsorção da liga $LaNi_5$, tem como PCT isotérmica, para a absorção, uma boa aproximação da curva teórica fornecida pela Labtech, mas uma vez que é desconhecido o nível de precisão do equipamento, e assim a sua repetibilidade, é impossível descrever se a curva PCT isotérmica obtida no equipamento é aceitável tendo em conta a precisão deste. A análise do cálculo do volume de H_2 presente em massa de $LaNi_5$ pela equação de Van der Waals e pela equação dos gases ideais, sugere que a PCT isotérmica para 60°C teórica fornecida pela Labtech não considere a não idealidade do gás.

A precisão do equipamento necessita de vários ensaios à mesma pressão de teste, o que é impossível com a disposição actual de todos os componentes que constituem o circuito. Nos trabalhos futuros é sugerida uma nova disposição dos componentes, que além de permitir controlar a pressão de teste, permite que sejam efectuados ensaios de desabsorção sem que seja desperdiçado o hidrogénio presente no reservatório localizado na actual secção 1.

Os ciclos de activação a que o material $LaNi_5$ é sujeito influenciam directamente o seu rendimento, observando-se a cada ciclo de activação a redução do tamanho das partículas. Três ciclos implementados no software Labview são necessários para que uma nova amostra esteja pronta para os ensaios de cinética.

O actual circuito, apesar de permitir a execução de ensaios de absorção e desabsorção, deve ser alterado de maneira a corrigir os problemas evidenciados, para que a precisão do mesmo com as soluções encontradas seja quantificada.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

Uma vez que a continuidade do trabalho apresentado nesta tese apresenta elevado interesse, neste Capítulo são apresentadas sugestões e tarefas com essa finalidade.

- Uma vez que se revela de extrema importância a capacidade de controle da pressão de teste na câmara da amostra, deve ser redesenhada a entrada de hidrogénio no sistema. No anexo A, é proposto um novo desenho do sistema, tendo em vista a correcção do problema.
- Deverão ser recolocadas os componentes, para que assim se liberte uma válvula de controle direccional utilizada no sistema montado.
- Tendo em vista o controle de pressão de teste na câmara da amostra, deverá ser modificado o software em Labview para que esta seja controlada, já com a implementação no sistema sugerida no anexo A.
- Para uma melhor monitorização e controle da temperatura de todo o equipamento é necessário o dimensionamento de um sistema de refrigeração numa primeira fase. Numa segunda fase poderá ser implementado um sistema de refrigeração da câmara da amostra, para que os ensaios possam ser efectuados a temperaturas inferiores à ambiente.
- Deverão ser efectuados, após modificação do sistema conforme sugerido, ensaios para determinar a precisão do mesmo.

Apêndice A

Esquema para trabalhos futuros

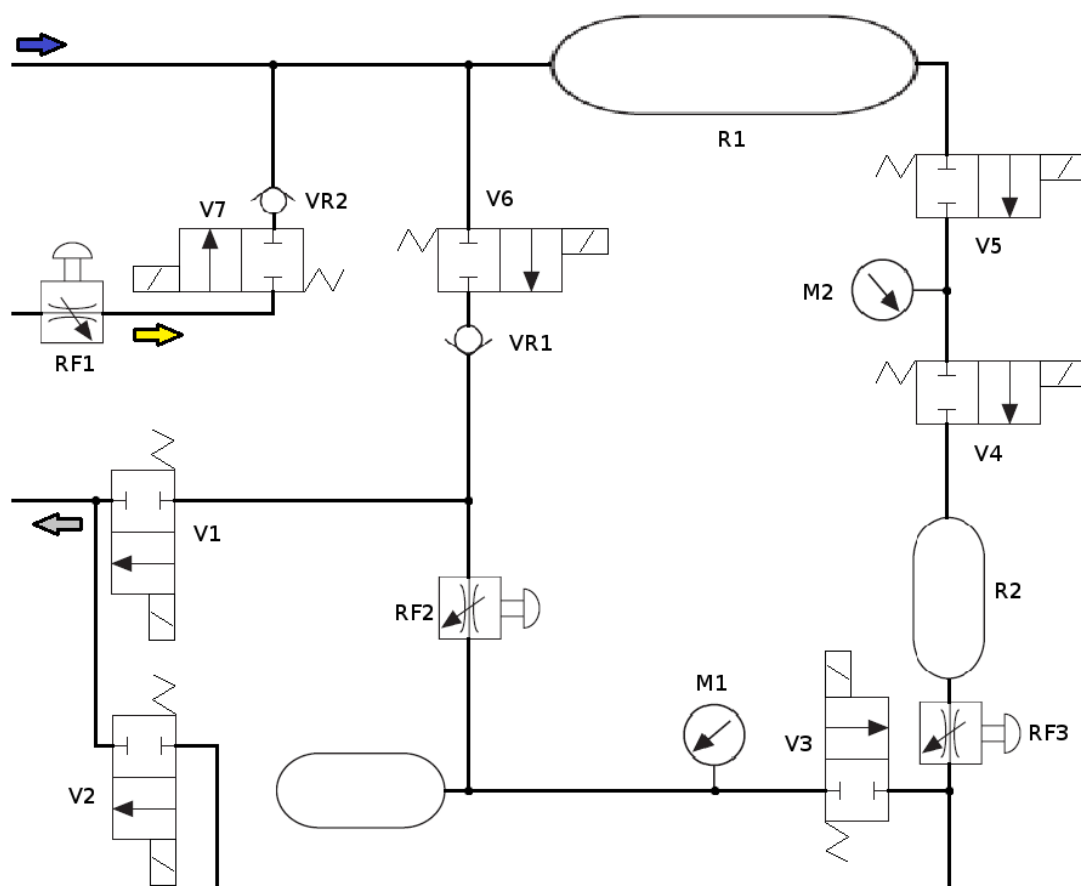
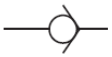

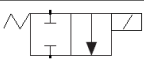









Figura A.1: Esquema para trabalhos futuros, implicando aquisição de novo material.

A figura A.1, a qual tem a sua legenda na tabela A.1, representa uma proposta de alteração ao sistema actual para corrigir problemas encontrados no mesmo. Os diversos aspectos a ter

Tabela A.1: Legenda da figura A.1.

	Válvula de retenção.
	Válvula de controle de fluxo manual.
	Válvula de controle direccional de 2 vias, 2 posições, normalmente fechada.
	Reservatório.
	Câmara da amostra.
	Manómetro.
	Junção de linhas.
	Entrada de hidrogénio.
	Entrada de hélio.
	Vácuo.

em conta são referidos nos pontos seguintes.

- Libertação de uma válvula direccional do sistema actual.
- Aquisição de uma válvula de controle de fluxo.
- A entrada de hidrogénio, através de uma válvula reguladora de fluxo e de uma válvula direccional, é efectuada gradualmente, o que permite o controle da pressão de no reservatório R1 com precisão.
- A válvula de retenção VR1 tem como finalidade corrigir o problema de fuga no sentido câmara da amostra - reservatório R1 quando a pressão neste reservatório é inferior à pressão da câmara.
- As válvulas V5 e V4 encontram-se no estado aberto / fechado respectivamente para o ensaio de absorção, e fechado / aberto no ensaio de desabsorção. Com este disposição de equipamento, o manómetro pode quantificar a pressão nos reservatórios R1 e R2 alternadamente.

- A válvula V2 permite o vácuo do reservatório R2, independentemente do resto do sistema, o que é fundamental para o ensaio de desabsorção.
- Ao não ser necessário para o ensaio de desabsorção, a quantidade de hidrogénio presente no reservatório R1 pode ser sempre reutilizada para ensaios de absorção.

O princípio de funcionamento, quer do ensaio de absorção, quer do ensaio de desabsorção, é descrito com algum detalhe nos seguintes histogramas, tendo em consideração que antes do primeiro ensaio após re-construção do sistema, foram efectuadas todos os passos necessários, tais como a calibração dos volumes das secções, e o vácuo de todo o sistema.

Sequência de funcionamento de absorção

1. Estabelecer pressão de teste de absorção.
2. Verificar que secção da câmara da amostra está em vácuo. Em caso negativo abrir V1 até ser atingido o vácuo.
3. Verificar, através de abertura da válvula V4, se o reservatório R2 está em vácuo. Em caso negativo abrir V2 até este ser atingido.
4. Abertura da válvula V5.
5. Abertura da válvula V7, até manómetro M2 registar valor $P_{teste} + 10\%$.
6. Abre válvula V6, até manómetro M1 registar valor $P_{teste} + 5\%$.
7. A absorção de hidrogénio pelo material, leva a que o valor de pressão de M2 baixe, até que à pressão $P_{teste} - 5\%$, a válvula V6 abra de novo, até valor $P_{teste} + 5\%$. Este passo é repetido até ao estado de equilíbrio (pressão no manómetro M2 deixa de descer significativamente). Quando o estado de equilíbrio é atingido, a válvula V6 é aberta uma última vez para perfazer a pressão em $P_{teste} + 5\%$, para efeito de cálculo de número de moles absorvido através da secção que contém o reservatório R1.
8. Fecho da válvula V5.

Sequência de funcionamento de desabsorção

1. Estabelecer pressão de teste para desabsorção.
2. Abrir válvula V4.
3. Fazer o vácuo da secção que contém o reservatório R2, abrindo a válvula V2. Fechar V2 assim que seja atingido o vácuo.
4. Abrir V1 até que a pressão de M1 registe o valor $P_{teste} + 5\%$.

5. Abrir V3 até que o manómetro M1 atinja o valor $P_{teste} - 5\%$.
6. Repetir passo anterior até que a pressão em M2 não atinja $P_{teste} + 5\%$.
7. Assim que o material não liberte hidrogénio suficiente para a condição anterior, abrir a válvula V3 uma última vez, para quantificação do número de moles desabsorvido, através da secção que contém o reservatório R2.
8. Fechar válvula V4.

Referências

- [1] R. Checchetto, G. Trettel, and A. Miotello. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids. *Measurement Science and Technology*, 15:127, 2004.
- [2] The International Energy Agency. *Key World Energy Statistics*. The International Energy Agency, 2010.
- [3] G.A. Olah. *Beyond oil and gas: the methanol economy*. Wiley Online Library, 2006.
- [4] M. Ball and M. Wietschel. The future of hydrogen-opportunities and challenges. *International journal of hydrogen energy*, 34(2):615–627, 2009.
- [5] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, and R. Vellone. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources*, 100(1-2):171–187, 2001.
- [6] http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf. @ 21/10/2010.
- [7] J. Wilson and G. Burgh. *Energizing our future: rational choices for the 21st century*. Wiley-Interscience, 2008.
- [8] G. Thomas and G. Sandrock. *Hydride Materials Data Base*. Sandia National Laboratories, 2002.
- [9] G. Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 293:877–888, 1999.
- [10] H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, and A.R. Miedema. Hydrogen absorption in LaNi₅ and related compounds: Experimental observations and their explanation. *Journal of the Less Common Metals*, 35(1):65–76, 1974.
- [11] A. Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6(9):24–33, 2003.
- [12] R. Wiswall. *Hydrogen Storage in Metals, Hydrogen in Metals II*. G. Alefeld and J. Völkl, Editors, 1978.

- [13] T. Hottinen. Technical review and economic aspects of hydrogen storage technologies. *Department of Engineering Physics and Mathematics. Helsinki, University of Helsinki*, 2001.
- [14] K. Russell Carrington Karl J. Gross. *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*. National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- [15] S.W. Lambert, D. Chandra, W.N. Cathey, F.E. Lynch, and R.C. Bowman Jr. Investigation of hydriding properties of $\text{LaNi}_4\text{.8Sn}_{0.2}$, $\text{LaNi}_4\text{.27Sn}_{0.24}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_5$ after thermal cycling and aging. *Journal of Alloys and Compounds*, 187(1):113–135, 1992.
- [16] C.E. Buckley, E.M. Gray, and E.H. Kisi. Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in $\text{LaNi}_5\text{—H}$:: Part 4: thermal history effects. *Journal of alloys and compounds*, 231(1-2):460–466, 1995.
- [17] H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota, and M. Yamaguchi. Lattice defects introduced during hydrogen absorption-desorption cycles and their effects on PC characteristics in some intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 330:117–124, 2002.
- [18] A. St John. Development of a Hydrogen Producing Thermal Control for Chemical Hydrogen Storage. 2007.
- [19] N. Gerard, L. Belkbir, and E. Joly. High-accuracy volumetric device for hydrogen sorption kinetic studies. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 12:476, 1979.
- [20] T.P. Blach and E. Gray. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *Journal of Alloys and Compounds*, 446:692–697, 2007.
- [21] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. Boston, 1999.
- [22] A. Ansón, J. Jagiello, J.B. Parra, M.L. Sanjuán, A.M. Benito, W.K. Maser, and M.T. Martínez. Porosity, surface area, surface energy, and hydrogen adsorption in nanostructured carbons. *J. Phys. Chem. B*, 108(40):15820–15826, 2004.
- [23] J.U. Keller and R. Staudt. *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer Verlag, 2005.
- [24] E. Poirier, R. Chahine, A. Tessier, and TK Bose. Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples. *Review of Scientific Instruments*, 76:055101, 2005.

-
- [25] J.M. Blackman, J.W. Patrick, and C.E. Snape. An accurate volumetric differential pressure method for the determination of hydrogen storage capacity at high pressures in carbon materials. *Carbon*, 44(5):918–927, 2006.
- [26] P. Amaral. Projecto de um sistema para quantificar o armazenamento de hidrogénio. Master’s thesis, Universidade de Aveiro, 2008.
- [27] Y. Belmabkhout, M. Frere, and G.D. Weireld. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. *Measurement Science and Technology*, 15:848, 2004.
- [28] D.P. Broom. The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18):4871–4888, 2007.
- [29] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem*, 57(4):603–619, 1985.
- [30] M.J. Benham. Experimental determination of absorption-desorption isotherms by computer-controlled gravimetric analysis. *Zeitschrift fur physikalische Chemie/Frankfurt am Main, Germany*, page 25, 1989.
- [31] Y.W. Lee, B.M. Clemens, and K.J. Gross. Novel Sievert’s type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities. *Journal of Alloys and Compounds*, 452(2):410–413, 2008.
- [32] P.D. Goodell. Cycling hydriding response of LaNi₅ in hydrogen containing oxygen as a minor impurity. *Journal of the Less Common Metals*, 89(1):45–54, 1983.
- [33] F.R. Block and H.J. Bahs. Investigation of selective absorption of hydrogen by LaNi₅ and FeTi. *Journal of the Less Common Metals*, 89(1):77–84, 1983.
- [34] S. Ono, Y. Ishido, E. Akiba, K. Jindo, Y. Sawada, I. Kitagawa, and T. Kakutani. The effect of CO₂, CH₄, H₂O and N₂ on Mg—Ni alloys as hydrogen transporting media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11(6):381–387, 1986.
- [35] M.P. Kumar, B. Viswanathan, C.S. Swamy, and V. Srinivasan. Interaction of carbon monoxide with the hydrogen storage alloy, CaNi₅; kinetic and surface studies. *Reactivity of Solids*, 7(2):157–166, 1989.
- [36] J.I. Han and J.Y. Lee. The effect of CO impurity on the hydrogenation properties of LaNi₅, LaNi₄. 7Al_{0.3} and MmNi₄. 5Al_{0.5} during hydriding-dehydriding cycling. *Journal of the Less Common Metals*, 152(2):319–327, 1989.

- [37] K.A.G. Amankwah and J.A. Schwarz. Assessment of the effect of impurity gases on the storage capacity of hydrogen on activated carbon using the concept of effective adsorbed phase molar volume. *International journal of hydrogen energy*, 16(5):339–344, 1991.
- [38] A.S. Pedersen and B. Larsen. The storage of industrially pure hydrogen in magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 18(4):297–300, 1993.
- [39] S. Bouaricha, J. Huot, D. Guay, and R. Schulz. Reactivity during cycling of nanocrystalline Mg-based hydrogen storage compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(9):909–913, 2002.
- [40] P.D. Goodell. Stability of rechargeable hydriding alloys during extended cycling. *Journal of the Less Common Metals*, 99(1):1–14, 1984.
- [41] X.L. Wang and S. Suda. Consistent determination of the intrinsic kinetic properties between hydrogen and hydriding alloys. *Journal of alloys and compounds*, 231(1-2):660–665, 1995.
- [42] X.L. Wang and S. Suda. Consistent determination of the intrinsic kinetic properties between hydrogen and hydriding alloys. *Journal of alloys and compounds*, 231(1-2):660–665, 1995.
- [43] National Physical Laboratory. *Guide to the measurement of pressure and vacuum*. 1998.
- [44] Japanese Industrial Standards Committee. *Method of determining the PCT relations of hydrogen-absorbing alloys*. JIS H 7201, 1991.
- [45] W.G. Bley. *Leak detection and leak detectors*. New York: Wiley, 1998.
- [46] British Standards Institution. *Non destructive testing leak testing criteria for method and technique selection*. BS EN 1779:1999, 1999.
- [47] Y. Cengel. *Heat transfer: a practical approach*. McGraw-Hill, 2007.
- [48] E. Fermi. *Thermodynamics*. Courier Dover Publications, 1956.
- [49] M. Moran and H. Shapiro. *Fundamentals of engineering thermodynamics*. John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 2006.
- [50] <http://www.chem.arizona.edu/~salzmanr/480a/480ants/EQNOFST/states.html>. @ 28/10/2010.
- [51] R.C. Weast. Handbook of chemistry and physics. *The American Journal of the Medical Sciences*, 257(6):423, 1969.
- [52] <http://hypertextbook.com/facts/2004/KarenSutherland.shtml>. @ 22/09/2010.

-
- [53] J. Banks. *Handbook of simulation: principles, methodology, advances, applications, and practice*. Wiley-Interscience, 1998.
- [54] <http://www.comsol.com/showroom/gallery/303/>. @ 17/10/2010.
- [55] http://www.engineeringtoolbox.com/overall-heat-transfer-coefficient-d_434.html. @ 22/09/2010.
- [56] http://www.engineeringtoolbox.com/overall-heat-transfer-coefficient-d_434.html. @ 22/09/2010.